

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-271341

(43)Date of publication of application : 09.11.1988

(51)Int.Cl.

G03C 1/06  
G03C 7/26  
// C07D209/38  
C07D213/30  
C07D213/82  
C07D215/60  
C07D231/46  
C07D231/56  
C07D233/72  
C07D233/84  
C07D235/28  
C07D239/12  
C07D239/55  
C07D249/12  
C07D249/18  
C07D257/04  
C07D309/10  
C07D311/16  
C07D487/04  
C07D521/00

(21)Application number : 62-106887

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.1987

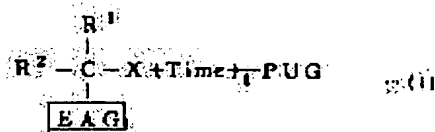
(72)Inventor : FURUYA KEIZO

## (54) SILVER HALIDE PHOTSENSITIVE MATERIAL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To release a photographic usable group with a photographically sufficient speed by incorporating a specified compd. capable of cleaving a single bond between carbon-hetero atoms by reducing the compd. in the titled material.

CONSTITUTION: The titled material contains the compd. shown by formula I, wherein EAG is an aromatic group capable of receiving an electron from a reducing material, R1 is sulfamoyl, cyano or carbamoyl group, etc., R2 is hydrogen atom or alkyl or cyano group, X is an atom or an atomic group having an electronegative property against a carbon atom, Time is a group capable of releasing the group PUG by cleaving the carbon-X atom bonding shown by the formula through the following reaction. (t) is an integer of 0 or 1. Thus, the titled material has stable to an acid, an alkaline, a nucleophilic reagent and a heat, and the releasing speed of a photographically usable group is photographically high speed, and the titled material contains the compd. which has the large freedom of a molecular design and contains the single bond between the carbon-hetero atoms capable of cleaving by reducing the compd.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-271341

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)11月9日

G 03 C 1/06  
7/26Z-7915-2H  
Z-6906-2H※

審査請求 未請求 発明の数 1 (全77頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀感光材料

⑮ 特 願 昭62-106887

⑯ 出 願 昭62(1987)4月30日

⑰ 発 明 者 古 屋 圭 三 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式  
社内⑱ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

最終頁に続く

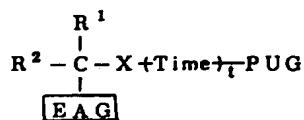
## 明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀感光材料

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式〔I〕で表される化合物を含む  
ハロゲン化銀感光材料。

一般式〔I〕



式中、EAGは還元性物質から電子を受け取る芳香族基を表す。R<sup>1</sup>は、スルファモイル基、シアノ基、スルフィニル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシスルホニル基、カルボキシ基、アリール基、を表し、R<sup>2</sup>は、水素もしくはアルキル基、スルファモイル基、シアノ基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシスルホニル基、カルボキシ基、アリール基、を表す。

Xは炭素に対して電気陰性である原子あるいは

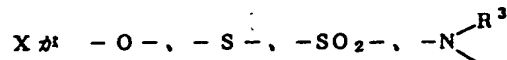
原子基を表す。

Timeは式中の炭素-X結合の開裂をひきがねとして後続する反応を介してPUGを放出する基を表し、tは0または1の整数を表す。

PUGは写真的に有用な基を表すが、tが0の場合、Xと共に写真的有用基とも成り得る。

またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、Time、EAGは、互いに環を形成していてもよい。

(2) 前記一般式〔I〕において



(Oは酸素原子、Sは硫黄原子、Nは窒素原子を表し、R<sup>3</sup>は水素以外の置換基を表す)  
である特許請求の範囲第一項のハロゲン化銀感光材料。

(3) 前記一般式〔I〕において

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の少なくとも一方が芳香族基(ヘテロ環も含む)あるいはアシル基あるいはシアノ基である特許請求の範囲第一項のハロゲン化銀感光材料。

## 3 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、特に還元されることによつて、炭素-ヘテロ原子間の一重結合が開裂することをひきがねとして写真的に有用な基を放出する、まづたく新規な化合物を含むハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

## (背景技術)

写真要素中にあつて、本来不動態であるかまたはバラスト安定化されているか、あるいは活性位をブロックされている写真用試薬を結合している写真的有用化合物を提供する化合物は、ポジ作用型化合物を包含する。

このポジ作用型化合物としては、まず、米国特許4,199,354号、同3,980,479号に開示されている不動態化合物を挙げられる。

これらの化合物は還元状態でアルカリの存在下に分子内求核反応により写真試薬を放出することができ、一方、感材中でレッドクス反応により酸

今述べたような機能を有する化合物は、それぞれ多くの利点を有してはいるが、ポジ形成型化合物の特性および可能性を改良して、写真要素の作成および方法について、設計と寛容度の自由をさらに高めることは、一層好ましいことである。処理前後の写真要素中にあつて、より優れた安定度を有している化合物を提供することが出来ればなお望ましいことである。写真的に有用な成分の放出を制御するためのよりよい手段を提供することも望ましいことである。

本発明者は還元性物質より電子を受け取つたのちに一重結合が開裂する反応について研究を行なつた。

還元によつて容易に開裂し、酸性およびアルカリ性あるいは熱あるいは求核剤などに対して安定な一重結合はかなり限られたものになる。さらに以上の諸条件に対して安定であつて、写真系で一般的に用いられる有機還元剤によつて還元され、かつ、写真的有用基の放出に結びつけることが容易な結合は非常に限られた範囲になる。

化されると写真試薬の放出速度が低下するという性質がある。このような化合物の性質を利用してイメージワイズに写真的に有用な基を放出させる事ができる。しかし、例えば酸化和アルカリ性加水分解が競争するために、両者のタイミングのズレ等からくるカブリの発生やディスクリミネーションの悪化等、多くの問題を抱えている。

上記ポジ型写真試薬放出化合物の欠点のいくつかを解決したものとして、米国特許4,139,389号、同4,139,379号、同4,564,577号、特開昭59-185333号、特開昭57-84453号に開示されたように還元された後に分子内の求核置換反応によつて写真用試薬を放出するポジ作用型化合物や米国特許4,232,107号、特開昭59-101649号、リサーチ・ディスクロージャー(1984)N 624025号あるいは特開昭61-88257号に開示されたごとく還元された後に分子内の電子移動反応により写真用試薬を脱離させるポジ作用型化合物が挙げられる。

このような反応を利用している例としては、ドイツ国特許3008588号に開示されている望素-硫黄結合の還元開裂を利用した化合物や、米国特許4,619,884号に開示されている望素-望素結合を利用した化合物が挙げられる。

更に、ドイツ国特許8207583号に開示されている電子受容後に炭素-ヘテロ原子一重結合が開裂し、写真用試薬を放出する $\alpha$ -ニトロ化合物や、米国特許4,609,610号に記載された炭素-望素(ニトロ基)結合の還元開裂後、写真用試薬を $\beta$ -脱離するジエミナルジニトロ化合物など炭素-ヘテロ原子結合の還元開裂を利用した例もある。

更に、炭素-ヘテロ原子一重結合の還元開裂を利用した化合物としては、米国特許4,343,893号に開示されたニトロベンジル化合物が挙げられる。

しかし上記特許に記載の炭素-ヘテロ原子一重結合の還元開裂を利用した化合物は、写真的に有効な種々の還元剤との組合わせにおいても、炭素

—ヘテロ原子—重結合の還元的開裂が遅く、実用上、充分機能しているとは言いがたい。また、分子設計にあつての寛容度、あるいは自由度を充分満足しているとは言いがたい。

(発明の目的)

したがつて本発明の目的は、酸、アルカリ、求核剤および熱に対しては安定で、写真用に通常用いられている還元剤との組合わせにおいては、写真的有效基の放出速度が写真的に充分速く、しかも分子設計の自由度の大きな、還元開裂する炭素—ヘテロ原子—重結合を含む化合物の提供と、それを含む写真感光材料を提供することにある。

(発明の構成)

本発明者は、酸、アルカリ、求核剤および熱に対して安定で、かつ、還元によつて開裂可能な結合として、炭素—ヘテロ原子結合を選定し、研究を行なつた。

特に炭素—ヘテロ原子—重結合の還元開裂が写真用の還元剤として知られている化合物により容易に起こり写真的有效基が写真的に充分の速度で

アノ基、スルフィニル基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシスルホニル基、カルボキシ基、アリール基、を表し、 $R^2$ は、水素もしくはアルキル基、スルファモイル基、シアノ基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシスルホニル基、カルボキシ基、アリール基、を表す。

Xは炭素に対して電気陰性である原子あるいは原子基を表す。

Timeは式中の炭素—X結合の開裂をひきがねとして後続する反応を介してPUGを放出する基を表し、 $t$ は0または1の整数を表す。

PUGは写真的に有用な基を表すが、 $t$ が0の場合、Xと共に写真的有效基とも成り得る。

また $R^1$ 、 $R^2$ 、X、Time、EAGは、互いに環を形成していてもよい。

まずEAGについて説明する。

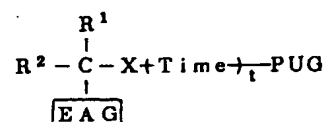
EAGは還元性物質から電子を受け取る芳香族基を表し、炭素原子に結合する。EAGとしては次の一般式〔A〕で表される基が好ましい。

放出されることを可能とする炭素—ヘテロ原子—重結合を有する化合物について鋭意研究を行なつたところ、還元によりヘテロ原子と開裂する炭素原子に還元剤からの電子を受容する芳香族(ヘテロ環も含む)基を結合し、更に炭素—ヘテロ原子の開裂を容易にするために、この炭素原子に特定の基を置換させることにより写真系で一般に知られている還元剤により、還元されて、写真的に充分な速さで写真的有效基が放出されることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は

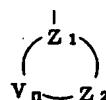
下記一般式〔I〕で表される化合物を含むハロゲン化銀感光材料である。

一般式〔I〕



式中、EAGは還元性物質から電子を受け取る芳香族基を表す。 $R^1$ は、スルファモイル基、シ

一般式〔A〕

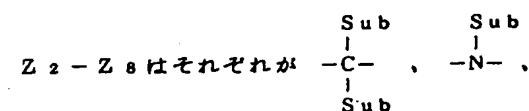


一般式〔A〕において、

$Z_1$ は  $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\text{Sub}$  あるいは  $-\overset{|}{\underset{|}{N}}-$  を表す。

$V_n$ は $Z_1$ 、 $Z_2$ とともに三ないし八員の芳香族を形成する原子団を表し $n$ は三から八の整数を表す。

$V_3: -Z_3-$ 、 $V_4: -Z_3-Z_4-$ 、 $V_5: -Z_3-Z_4-Z_5-$ 、 $V_6: -Z_3-Z_4-Z_5-Z_6-$ 、 $V_7: -Z_3-Z_4-Z_5-Z_6-Z_7-$ 、 $V_8: -Z_3-Z_4-Z_5-Z_6-Z_7-Z_8-$  である。



$-O-$ 、 $-S-$ 、あるいは  $-SO_2-$  を表し、

Sub はそれぞれが単なる結合(パイ結合)、水素原子あるいは以下に記した置換基を喪ず。Sub はそれぞれが同じであつても、またそれぞれが異なつていても良く、またそれぞれ互いに結合して三ないし八員の飽和あるいは不飽和の炭素環あるいは複素環を形成してもよい。

一般式〔A〕では、置換基のハメット置換基定数シグマパラの総和が+0.50以上、さらに好ましくは+0.70以上、最も好ましくは+0.85以上になるようにSubを選択する。

Subが置換基の時の例を列挙する。(炭素数はそれぞれのないし40個が好ましい。)水素原子、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、スルフィノ基、スルフエノ基、メルカプト基、イソシアノ基、チオシアナト基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、など)、ヨードシル基、ヨージル基、シアゾ基、アジド基、アルキル基、アラルキル基(置換されてもよいアルキル基、アラルキル基。例えば、メチル基、

セノーノール基、など)、

アルキニル基(置換されてもよいアルキニル基。例えば、エチニル基、ノープロビニル基、2-エトキシカルボニルエチニル基、など)、

アリール基(置換されてもよいアリール基。例えば、フェニル基、ナフチル基、3-ヒドロキシフェニル基、3-クロロフェニル基、4-アセチルアミノフェニル基、4-ヘキサデカンスルホンアミノフェニル基、2-メタンスルホンル-4-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセチルアミノフェニル基、4-メタンスルホンルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、4-テトラデシルオキシフェニル基、など)、

複素環基(置換されてもよい複素環基。例えば、ノイミダゾリル基、2-フリル基、2-ピリジル基、5-ニトロ-2-ピリジル基、3-ピリジル基、3,5-ジシアノ-2-ピリジル基、5-テトラゾリル基、5-フェニル-ノ-テトラゾリル基、2-ベンツチアゾリル基、2-ベンツイミ

トリフルオロメチル基、ベンジル基、クロロメチル基、ジメチルアミノメチル基、エトキシカルボニルメチル基、アミノメチル基、アセチルアミノメチル基、エチル基、2-(4-ドデカノイルアミノフェニル)エチル基、カルボキシエチル基、アリル基、3,3,3-トリクロロプロピル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンシル基、sec-ペンチル基、t-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、sec-オクチル基、t-オクチル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、sec-ヘキサデシル基、t-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、t-オクタデシル基、など)、

アルケニル基(置換されてもよいアルケニル基。例えば、ビニル基、2-クロロビニル基、ノ-メチルビニル基、2-シアノビニル基、シクロヘキ

ダゾリル基、2-ベンツオキサゾリル基、2-オキサゾリノ-2-イル基、モルホリノ基、など)、

アシル基(置換されてもよいアシル基。例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、iso-ブチロイル基、2,2-ジメチルプロピオニル基、ベンゾイル基、3,4-ジクロロベンゾイル基、3-アセチルアミノ-4-メトキシベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-メトキシ-3-スルホベンゾイル基、など)、

スルホン基(置換されてもよいスルホン基。例えば、メタンスルホン基、エタンスルホン基、クロルメタンスルホン基、プロパンスルホン基、ブタンスルホン基、n-オクタンスルホン基、n-ドデカンスルホン基、n-ヘキサデカンスルホン基、ベンゼンスルホン基、4-トルエンスルホン基、4-n-ドデシルオキシベンゼンスルホン基、など)、

アミノ基(置換されてもよいアミノ基。例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、エチル-3-カルボキシプロピ

ルアミノ基、エチル-2-スルホエチルアミノ基、フエニルアミノ基、メチルフエニルアミノ基、メチルオクチルアミノ基、メチルヘキサデシルアミノ基、など)、

アルコキシ基(置換されてもよいアルコキシ基。例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、iso-プロピルオキシ基、シクロヘキシルメトキシ基、など)、

アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基(置換されてもよいアリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基。例えば、フェノキシ基、ナフトルオキシ基、4-アセチルアミノフェノキシ基、ピリミジン-2-イルオキシ基、2-ピリジルオキシ基、など)、

アルキルチオ基(置換されてもよいアルキルチオ基。例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ブチルチオ基、n-オクチルチオ基、1-オクチルチオ基、n-ドデシルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基、エトキシカルボニルメチルチオ基、ベンジルチオ基、2-ヒドロキシエチルチオ基、

n-オクチルカルバミル基、3-ドデシルオキシプロピルカルバモイル基、ヘキサデシルカルバモイル基、3-(2,4-ジ-1-ペンチルフェノキシ)プロピルカルバモイル基、3-オクタンスルホニルアミノフェニルカルバモイル基、ジ-n-オクタデシルカルバモイル基、など)、

スルファモイル基(置換されてもよいスルファモイル基。例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ビス-(2-メトキシエチル)スルファモイル基、ジ-n-ブチルスルファモイル基、メチル-n-オクチルスルファモイル基、n-ヘキサデシルメチルスルファモイル基、3-エトキシプロピルメチルスルファモイル基、N-フェニル-N-メチルスルファモイル基、4-デシルオキシフェニルスルファモイル基、メチルオクタデシルスルファモイル基、など)、

アシルアミノ基(置換されてもよいアシルアミノ基。例えば、アセチルアミノ基、2-カルボキシベンゾイルアミノ基、3-ニトロベンゾイルア

など)、

アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基(置換されてもよいアリールチオ基、ヘテロアリールチオ基。例えば、フェニルチオ基、4-クロロフェニルチオ基、2-n-ブトキシ-5-1-オクチルフェニルチオ基、4-ニトロフェニルチオ基、2-ニトロフェニルチオ基、4-アセチルアミノフェニルチオ基、1-フェニル-5-テトラゾリルチオ基、5-メタンスルホニルベンゾチアゾール-2-イルチオ基、など)、

アンモニオ基(置換されてもよいアンモニオ基。例えば、アンモニオ基、トリメチルアンモニオ基、フェニルジメチルアンモニオ基、ジメチルベンジルアンモニオ基、トリ-n-ブチルアンモニオ基、など)、

カルバモイル基(置換されてもよいカルバモイル基。例えば、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、ビス-(2-メトキシエチル)カルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、シクロヘキシルカルバモイル基、ジ

ミノ基、3-ジエチルアミノプロパノイルアミノ基、アクリロイルアミノ基、など)、

アシルオキシ基(置換されてもよいアシルオキシ基。例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、2-ブチノイルオキシ基、2-メチルプロパノイルオキシ基、3-(クロロ-4-テトラデシルオキシベンゾイルオキシ基、など)、

スルホニルアミノ基(置換されてもよいスルホニルアミノ基。例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、2-メトキシ-5-n-メチルベンゼンスルホニルアミノ基、2-クロロ-5-ドデカノイルアミノベンゼンスルホニルアミノ基、など)、

アルコシカルボニルアミノ基(置換されてもよいアルコシカルボニルアミノ基。例えば、メトシカルボニルアミノ基、エトシカルボニルアミノ基、2-メトキシエトシカルボニルアミノ基、iso-ブトシカルボニルアミノ基、ベンジルオシカルボニルアミノ基、1-ブトシカルボニルアミノ基、2-シアノエトシカルボ

ニルアミノ基、など)、

アリールオキシカルボニルアミノ基(置換されてもよいアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、2,4-ジメチルフェノキシカルボニルアミノ基、4-ニトロフェノキシカルボニルアミノ基、4-ヒプトキシフェノキシカルボニルアミノ基、など)、

アルコキシカルボニルオキシ基(置換されてもよいアルコキシカルボニルオキシ基。例えば、メトキシカルボニルオキシ基、ヒプトキシカルボニルオキシ基、2-ベンゼンスルホニルエトキシカルボニルオキシ基、n-デシルオキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、など)、

アリールオキシカルボニルオキシ基(置換されてもよいアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、3-シアノフェノキシカルボニルオキシ基、4-アセトキシフェノキシカルボニルオキシ基、4-ヒプトキシカルボニルアミノフェノキシカルボニルオキ

シ基、4-ヒドロキシ-3-ベンゼンスルホニルアミノフェノキシカルボニルオキシ基、など)、

アミノカルボニルアミノ基(置換されてもよいアミノカルボニルアミノ基。例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基、ジエチルアミノカルボニルアミノ基、N-エチル-N-フェニルアミノカルボニルアミノ基、4-シアノフェニルアミノカルボニルアミノ基、4-メタンスルホニルフェニルアミノカルボニルアミノ基、など)、

アミノカルボニルオキシ基(置換されてもよいアミノカルボニルオキシ基。例えば、ジメチルアミノカルボニルオキシ基、ピロリジノカルボニルオキシ基、4-ジプロピルアミノフェニルアミノカルボニルオキシ基、など)、

アミノスルホニルアミノ基(置換されてもよいアミノスルホニルアミノ基。例えば、ジエチルアミノスルホニルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノスルホニルアミノ基、フェニルアミノスルホニルアミノ基、など)が挙げられる。

EAGは、好ましくは、少なくとも一つの電子吸引性基によつて置換されたアリール基、あるいは複素環基である。EAGのアリール基あるいは複素環基に結合する置換基は化合物全体の物性を調節するために利用することが出来る。化合物全体の物性の例としては、電子の受け取り易さを調節できる他、例えば水溶性、油溶性、拡散性、昇華性、融点、ゼラチンなどのバインダーに対する分散性、求核性基に対する反応性、親電子性基に対する逆反応性等を調節するのに利用することが出来る。

次にEAGの具体的な例を挙げる。

少なくとも一つ以上の電子吸引性基によつて置換されたアリール基の例としては、例えば、4-ニトロフェニル基、2-ニトロフェニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-n-ブチルスルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-n-オクタデシルスルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-n-ドデシルスルファモイル基、2-ニトロ-4-N-メチル

-N-n-ヘキサデシルスルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-n-オクタデシルスルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-(3-カルボキシプロピル)スルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-N-エチル-N-(2-スルホエチル)スルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-N-n-ヘキサデシル-N-(3-スルホプロピル)スルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)エチル)スルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-ジエチルスルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-ジ-n-ブチルスルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-ジ-n-オクタデシルスルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-ジ-n-オクタデシルスルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-メチルスルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-n-ヘキサデシルスルファモイルフェニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-(4-ドデシルスルホニルフェニル)



スルファモイルフエニル基、2-ニトロ-4-(3-メチルスルファモイルフエニル)スルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-n-ブチルスルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-n-オクチルスルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-n-ドデシルスルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-n-ヘキサデシルスルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-n-オクタデシルスルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-(3-カルボキシプロピル)スルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-エチル-N-(2-スルホエチル)スルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-n-ヘキサデシル-N-(3-スルホプロピル)スルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエトキシエチル)スルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-ジエチルスルファモイルフエニル基、4-ニトロ-

2-ジ-n-ブチルスルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-ジ-n-オクチルスルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-ジ-n-オクタデシルスルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-メチルスルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-n-ヘキサデシルスルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-(4-ドデシルスルホニルフエニル)スルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-(3-メチルスルファモイルフエニル)スルファモイルフエニル基、4-ニトロ-2-クロロフエニル基、2-ニトロ-4-クロロフエニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-n-ブチルカルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-n-オクチルカルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-n-ドデシルカルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-n-ヘキサデシルカルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-n-オクタデシルカルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-

N-(3-カルボキシプロピル)カルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-N-エチル-N-(2-スルホエチル)カルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-N-n-ヘキサデシル-N-(3-スルホプロピル)カルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル)カルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-ジエチルカルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-ジ-n-ブチルカルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-ジ-n-オクチルカルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-ジ-n-オクタデシルカルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-メチルカルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-n-ヘキサデシルカルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-N-メチル-N-(4-ドデシルスルホニルフエニル)カルバモイルフエニル基、2-ニトロ-4-(3-メチルスルファモイルフエニル)カルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-n-ブチルカルバモイルフエニル基、4-

-ニトロ-2-N-メチル-N-n-オクチルカルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-n-ドデシルカルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-n-ヘキサデシルカルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-n-オクタデシルカルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-(3-カルボキシプロピル)カルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-エチル-N-(2-スルホエチル)カルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-n-ヘキサデシル-N-(3-スルホプロピル)カルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル)カルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-ジエチルカルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-ジ-n-ブチルカルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-ジ-n-オクタデシルカルバモイルフエニル基、4-ニトロ-2-メチルカルバモイルフ

エニル基、4-ニトロ-2-n-ヘキサデシルカルバモイルフェニル基、4-ニトロ-2-N-メチル-N-(4-ドデシルスルホニルフェニル)カルバモイルフェニル基、4-ニトロ-2-(3-メチルスルファモイルフェニル)カルバモイルフェニル基、2,4-ジメタンスルホニルフェニル基、2-メタンスルホニル-4-ベンゼンスルホニルフェニル基、2-n-オクタンスルホニル-4-メタンスルホニルフェニル基、2-n-テトラデカンスルホニル-4-メタンスルホニルフェニル基、2-n-ヘキサデカンスルホニル-4-メタンスルホニルフェニル基、2,4-ジ-n-ドデカンスルホニルフェニル基、2,4-ジドデカンスルホニル-5-トリフルオロメチルフェニル基、2-n-デカンスルホニル-4-シアノ-5-トリフルオロメチルフェニル基、2-シアノ-4-メタンスルホニルフェニル基、2,4,6-トリシアノフェニル基、2,4-ジシアノフェニル基、2-ニトロ-4-メタンスルホニルフェニル基、2-ニトロ-4-n-ドデカンスルホ

ロメチルフェニル基、4-n-デカンスルホニル-2-シアノ-5-トリフルオロメチルフェニル基、4-シアノ-2-メタンスルホニルフェニル基、4-ニトロ-2-メタンスルホニルフェニル基、4-ニトロ-2-n-ドデカンスルホニルフェニル基、4-ニトロ-2-(2-スルホエチルスルホニル)フェニル基、4-ニトロ-2-カルボキシメチルスルホニルフェニル基、4-ニトロ-2-カルボキシフェニル基、4-ニトロ-2-エトキシカルボニル-5-n-ブトキシフェニル基、4-ニトロ-2-エトキシカルボニル-5-n-ヘキサデシルオキシフェニル基、4-ニトロ-2-ジエチルカルバモイル-5-n-ヘキサデシルオキシフェニル基、4-ニトロ-2-シアノ-5-n-ドデシルフェニル基、4-ニトロ-2-n-デシルチオフエニル基、4-ニトロ-3,5-ジメチル-2-n-ヘキサデカンスルホニル基、4-ニトロナフチル基、2,4-ジニトロナフチル基、4-ニトロ-2-n-オクタデシルカルバモイルナフチル基、4-ニトロ-2-ジオク

ニルフェニル基、2-ニトロ-4-(2-スルホエチルスルホニル)フェニル基、2-ニトロ-4-カルボキシメチルスルホニルフェニル基、2-ニトロ-4-カルボキシフェニル基、2-ニトロ-4-エトキシカルボニル-5-n-ブトキシフェニル基、2-ニトロ-4-エトキシカルボニル-5-n-ヘキサデシルオキシフェニル基、2-ニトロ-4-ジエチルカルバモイル-5-n-ヘキサデシルオキシフェニル基、2-ニトロ-4-シアノ-5-n-ドデシルフェニル基、2,4-ジニトロフェニル基、2-ニトロ-4-n-デシルチオフエニル基、3,5-ジニトロフェニル基、2-ニトロ-3,5-ジメチル-4-n-ヘキサデカンスルホニル基、4-メタンスルホニル-2-ベンゼンスルホニルフェニル基、4-n-オクタンスルホニル-2-メタンスルホニルフェニル基、4-n-テトラデカンスルホニル-2-メタンスルホニルフェニル基、4-n-ヘキサデカンスルホニル-2-メタンスルホニルフェニル基、2,5-ジドデカンスルホニル-4-トリフルオ

メチルカルバモイル-5-(3-スルホベンゼンスルホニルアミノ)ナフチル基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル基、2-ニトロ-4-ベンゾイルフェニル基、2,4-ジアセチルフェニル基、2-ニトロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、4-ニトロ-2-トリフルオロメチルフェニル基、4-ニトロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、2,4,5-トリシアノフェニル基、3,4-ジシアノフェニル基、2-クロロ-4,5-ジシアノフェニル基、2-ブロモ-4,5-ジシアノフェニル基、4-メタンスルホニル基、4-n-ヘキサデカンスルホニルフェニル基、2-デカンスルホニル-5-トリフルオロメチルフェニル基、2-ニトロ-5-メチルフェニル基、2-ニトロ-5-n-オクタデシルオキシフェニル基、2-ニトロ-4-N-(ピニルスルホニルエチル)-N-メチルスルファモイルフェニル基、2-メチル-6-ニトロベンツオキサゾール-5-イル基、など。

複素環基の例としては、例えば、2-ピリジル

基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、5-ニトロ-2-ピリジル基、5-ニトロ-N-ヘキサデシルカルバモイル-2-ピリジル基、3, 5-ジシアノ-2-ピリジル基、5-ドデカンスルホニル-2-ピリジル基、5-シアノ-2-ピラジル基、4-ニトロチオフェン-2-イル基、5-ニトロ-1, 2-ジメチルイミダゾール-4-イル基、3, 5-ジアセチル-2-ピリジル基、1-ドデシル-5-カルバモイルピリジニウム-2-イル基、5-ニトロ-2-フリル基、5-ニトロベンツチアゾール-2-イル基、などが挙げられる。

次に一般式〔1〕の $R^1$ 、 $R^2$ について説明する。

炭素-X原子結合の還元開裂が写真用の還元剤として知られている化合物により容易に起こり、写真的有用基が写真的に充分の速度で放出されることを可能にするためには $R^1$ は次に示す置換基である必要がある。

スルファモイル基（置換されてもよいスルファ

スルホニルアミノフェニルカルバモイル基、ジ-n-オクタデシルカルバモイル基、など）、

アシル基（置換されてもよいアシル基。例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、i s o-ブチロイル基、2, 2-ジメチルプロピオニル基、ベンゾイル基、3, 4-ジクロロベンゾイル基、3-アセチルアミノ-4-メトキシベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-メトキシ-3-スルホベンゾイル基、など）、

スルフィニル基（置換されてもよいスルフィニル基。例えば、メタンスルフィニル基、エタンスルフィニル基、ブタンスルフィニル基、n-ヘキサデカンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基、4-トルエンスルフィニル基、4-n-ドデシルオキシベンゼンスルフィニル基、など）、

アルコキシカルボニル基（置換されてもよいアルコキシカルボニル基。例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、

モイル基。例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ビス(2-メトキシエチル)スルファモイル基、ジ-n-ブチルスルファモイル基、メチル-n-オクチルスルファモイル基、n-ヘキサデシルメチルスルファモイル基、3-エトキシプロピルメチルスルファモイル基、N-フェニル-N-メチルスルファモイル基、4-デシルオキシフェニルスルファモイル基、メチルオクタデシルスルファモイル基、など）、

シアノ基、

カルバモイル基（置換されてもよいカルバモイル基。例えば、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、ビス(2-メトキシエチル)カルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、シクロヘキシルカルバモイル基、ジ-n-オクチルカルバモイル基、3-ドデシルオキシプロピルカルバモイル基、ヘキサデシルカルバモイル基、3-(2, 4-ジ-1-ペンチルフェノキシ)プロピルカルバモイル基、3-オクタデ

フェノキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、2-メトキシエチルカルボニル基、2-クロロフェノキシカルボニル基など）、

アルコキシスルホニル基（置換されてもよいアルコキシスルホニル基。例えば、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、プロポキシスルホニル基、ブトキシスルホニル基、ベンジルオキシスルホニル基、フェノキシスルホニル基、4-メチルフェノキシスルホニル基など）、

カルボキシ基（カルボキシレートも含む）、

アリアル基（置換されてもよいアリアル基。例えば、フェニル基、ナフチル基、3-ヒドロキシフェニル基、3-クロロフェニル基、4-アセチルアミノフェニル基、4-ヘキサデカンスルホニルアミノフェニル基、2-メタンスルホニル-4-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセチルアミノフェニル基、4-メタンスルホニルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、4-テトラデシルオキシフェニル基、2-フリル基、2-ピリジル基、

5-ニトロ-2-ピリジル基、3-ピリジル基、3, 5-ジシアノ-2-ピリジル基、など)。

一方R<sup>2</sup>は、

水素原子もしくは

アルキル基(置換されてもよいアルキル基、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、クロロメチル基、ジメチルアミノメチル基、エトキシカルボニルメチル基、アミノメチル基、アセチルアミノメチル基、エチル基、2-(4-ドデカノイルアミノフェニル)エチル基、カルボキシエチル基、アリル基、3, 3, 3-トリクロロプロピル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、t-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクタール基、sec-オクタール基、t-オクタール基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-

n-オクタールカルバミル基、3-ドデシルオキシプロピルカルバモイル基、ヘキサデシルカルバモイル基、3-(2, 4-ジ-t-ペンチルフェノキシ)プロピルカルバモイル基、3-オクタンスルホンアミノフェニルカルバモイル基、ジ-n-オクタデシルカルバモイル基、など)。

アシル基(置換されてもよいアシル基。例えば、アセチル基、プロピオン基、ブチロイル基、iso-ブチロイル基、2, 2-ジメチルプロピオン基、ベンゾイル基、3, 4-ジクロロベンゾイル基、3-アセチルアミノ-4-メトキシベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-メトキシ-3-スルホベンゾイル基、など)。

アルコキシカルボニル基(置換されてもよいアルコキシカルボニル基。例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、2-メトキシエチルカルボニル基、

ヘキサデシル基、sec-ヘキサデシル基、t-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、t-オクタデシル基、など)。

スルファモイル基(置換されてもよいスルファモイル基。例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ビス-(2-メトキシエチル)スルファモイル基、ジ-n-ブチルスルファモイル基、メチル-n-オクタールスルファモイル基、n-ヘキサデシルメチルスルファモイル基、3-エトキシプロピルメチルスルファモイル基、N-フェニル-N-メチルスルファモイル基、4-デシルオキシフェニルスルファモイル基、メチルオクタデシルスルファモイル基、など)。

シアノ基。

カルバモイル基(置換されてもよいカルバモイル基。例えば、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、ビス-(2-メトキシエチル)カルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、シクロヘキシルカルバモイル基、ジ

2-クロロフェノキシカルボニル基など)。

アルコキシスルホン基(置換されてもよいアルコキシスルホン基。例えば、メトキシスルホン基、エトキシスルホン基、プロポキシスルホン基、ブトキシスルホン基、ベンジルオキシスルホン基、フェノキシスルホン基、4-メチルフェノキシスルホン基など)。

カルボキシ基(カルボキシルも含む)。

アリール基(置換されてもよいアリール基。例えば、フェニル基、ナフチル基、3-ヒドロキシフェニル基、3-クロロフェニル基、4-アセチルアミノフェニル基、4-ヘキサデカンスルホンアミノフェニル基、2-メタンスルホン-4-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセチルアミノフェニル基、4-メタンスルホンフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、4-テトラデシルオキシフェニル基、2-フリル基、2-ピリジル基、5-ニトロ-2-ピリジル基、3-ピリジル基、3, 5-ジシアノ-2-ピリジル基、など)である。

好ましくは、

$R^1$ 、 $R^2$ の少なくとも一方が、アリール基、アシル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、スルフィニル基であることである、

更に $R^1$ 、 $R^2$ の少なくとも一方がアリール基(複素環も含む)、アシル基、シアノ基であることが好ましい。

また $R^1$ 、 $R^2$ は先に説明したEAGであつてもよい。

次にXの説明をする。

Xは炭素に対して電子陰性である原子あるいは原子基を表し、例えば  $-O-$ 、 $-N-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、  
 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -P- \end{array}$  (Oは酸素原子、Nは窒素原子、Sは硫黄原子、Seはセレン原子、Pはリン原子を表す) などが挙げられる。

好ましくは  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $\begin{array}{c} R^3 \\ | \\ -N- \end{array}$  ( $R^3$

は水素以外の置換基、例えば前記 $R^2$ について説明したような置換基である。)、 $-SO_2-$ 、である。

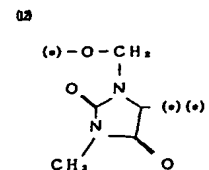
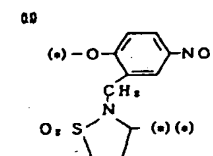
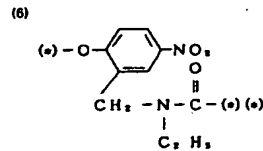
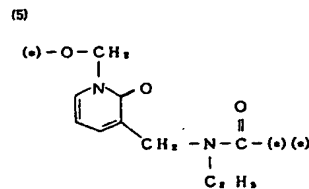
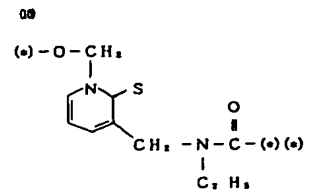
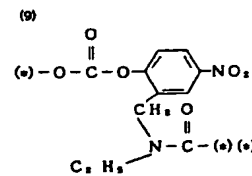
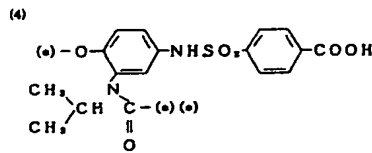
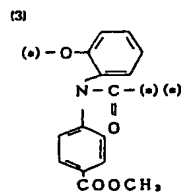
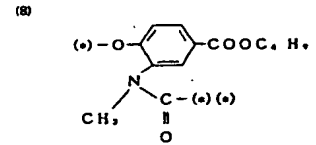
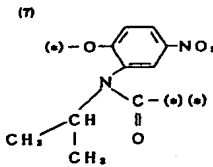
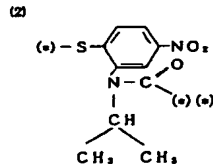
次に+Time+PUGについて詳述する。

Timeは窒素-酸素、窒素-窒素、あるいは窒素-硫黄結合の開裂をひきかねとして、後続する反応を介してPUGを放出する基を表す。

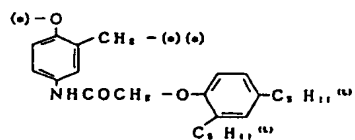
Timeで表される基は種々公知であり、例えば特開昭61-147244号(5)頁-(6)頁、同61-236549号(8)頁-10頁、特開昭61-88625号(39)頁-40頁に記載の基が挙げられる。

Timeとして好ましくは例えば以下に示すものである。ここで(\*)は一般式(1)のX原子に結合する炭素原子に結合する部位を表し、(\*)の次の原子がX原子に当たる。

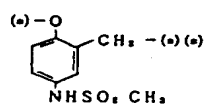
また(\*)(\*)はPUGが結合した部位を表す。



03



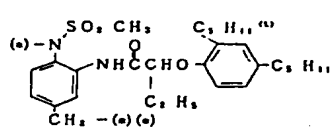
04



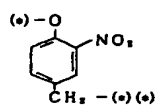
05



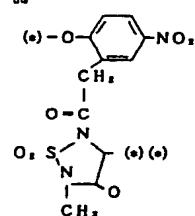
06



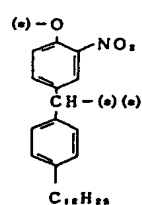
07



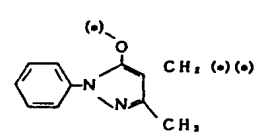
08



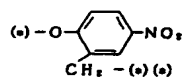
(21)



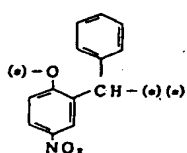
(22)



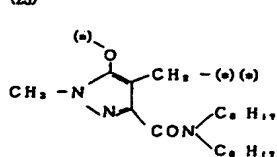
07



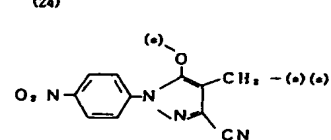
08



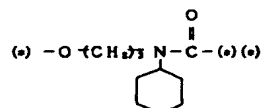
(23)



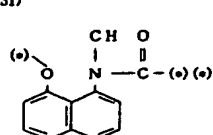
(24)



(25)



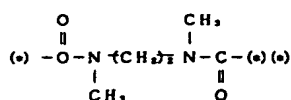
(31)



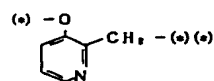
(32)



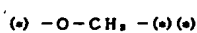
(26)



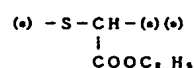
(27)



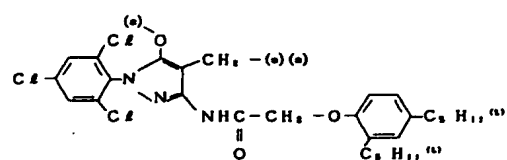
(33)



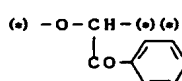
(34)



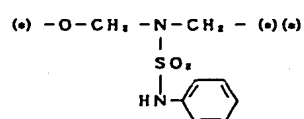
(28)



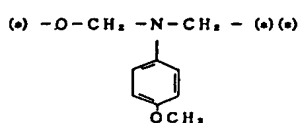
(35)



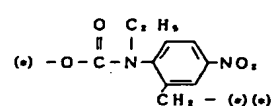
(36)



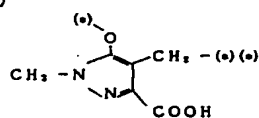
(37)



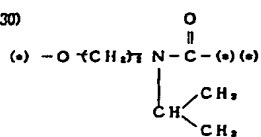
(38)

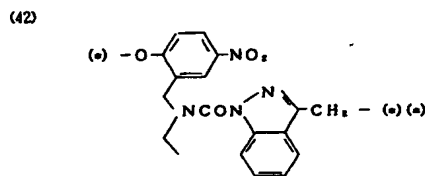
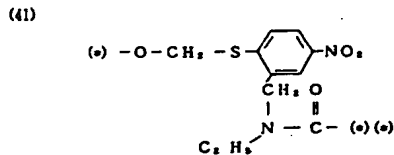
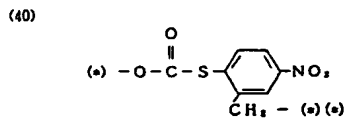
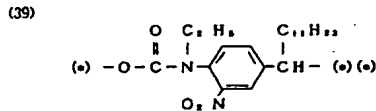


(29)



(30)





PUGは、X-PUGまたは、Time-PUGとして写真的に有用な基を表す。

写真的に有用な基としては例えば、現像抑制剤、現像促進剤、造核剤、カプラー、拡散性あるいは非拡散性色素、脱銀促進剤、脱銀抑制剤、ハライド、ハロゲン化銀溶剤、レドックス競争化合物、現像薬、補助現像薬、定着促進剤、定着抑制剤、銀面像安定化剤、色調剤、処理依存性良化剤、網点良化剤、色像安定化剤、写真用染料、界面活性剤、硬膜剤、減感剤、硬調化剤、キレート剤、螢光増白剤、紫外線吸収剤、造核促進剤など、あるいはこれらの前駆体を表す。

これらの写真的に有用な基は有用性の面で重複していることが多いため代表的な例について以下に具体的に説明する。

現像抑制剤の例として、ハロゲン(臭素、碘素)、ヘテロ環に結合するメルカプト基を有する化合物例えば、置換あるいは無置換のメルカプトアゾール類(具体的にはノーフエニル-5-メルカプトテトラゾール、ノ-(4-カルボキシフェニル)

-5-メルカプトテトラゾール、ノ-(3-ヒドロキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、ノ-(4-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、ノ-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、ノ-(4-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、ノ-(3-ヘキサノイルアミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、ノ-エチル-5-メルカプトテトラゾール、ノ-(2-カルボキシエチル)-5-メルカプトテトラゾール、2-メチルチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-(2-カルボキシエチルチオ)-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-メチル-4-フェニル-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2-(2-ジメチルアミノエチルチオ)-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、ノ-(4-n-ヘキシルカルバモイルフェニル)-2-メルカプトイミダゾール、3-アセチルアミノ-4-メチル-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプトベンゾ

キサゾール、2-メルカプトベンツイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-6-ニトロ-1,3-ベンツオキサゾール、ノ-(1-ナフチル)-5-メルカプトテトラゾール、2-フェニル-5-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール、ノ-(3-(3-メチルウレイド)フェニル)-5-メルカプトテトラゾール、ノ-(4-ニトロフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-(2-エチルヘキサノイルアミノ)-2-メルカプトベンツイミダゾールなど)、置換あるいは無置換のメルカプトアザインデン類(具体的には、6-メチル-4-メルカプト-1,3,3a,7-テトラザインデン、6-メチル-2-ベンジル-4-メルカプト-1,3,3a,7-テトラザインデン、6-フェニル-4-メルカプトテトラザインデン、4,6-ジメチル-2-メルカプト-1,3,3a,7-テトラザインデンなど)、置換あるいは無置換のメルカプトピリミジン類(具体的には2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチル-6

ーヒドロキシピリミジン、2-メルカプト-4-プロピルピリミジンなど)などがある。イミノ銀生成可能なヘテロ環化合物、例えば置換あるいは無置換のベンゾトリアゾール類(具体的には、ベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5,6-ジクロルベンゾトリアゾール、5-ブロモベンゾトリアゾール、5-メトキシベンゾトリアゾール、5-アセチルアミノベンゾトリアゾール、5-n-ブチルベンゾトリアゾール、5-ニトロ-6-クロルベンゾトリアゾール、5,6-ジメチルベンゾトリアゾール、4,5,6,7-テトラクロルベンゾトリアゾールなど)、置換あるいは無置換のインダゾール類(具体的にはインダゾール、5-ニトロインダゾール、3-ニトロインダゾール、5-クロル-5-ニトロインダゾール、3-シアノインダゾール、3-n-ブチルカルバモイルインダゾール、5-ニトロ-3-メタンスルホンイルインダゾールなど)、置換あるいは無置換のベンツイミダゾール類(具体的には、5-ニトロ

ール、5-ニトロ-3-フェノキシカルボニルインダゾール、5-フェノキシカルボニル-2-メルカプトベンツイミダゾール、5-(2,3-ジクロルプロピルオキシカルボニル)ベンゾトリアゾール、5-ベンジルオキシカルボニルベンゾトリアゾール、5-(ブチルカルバモイルメトキシカルボニル)ベンゾトリアゾール、5-(ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)ベンゾトリアゾール、1-(4-ベンゾイルオキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-(2-メタンスルホンイルエトキシカルボニル)-2-メルカプトベンゾチアゾール、1-(4-(2-クロルエトキシカルボニル)フェニル)-2-メルカプトイミダゾール、2-[3-(チオフエン-2-イルカルボニル)プロピル]チオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-シンナモイルアミノベンゾトリアゾール、1-(3-ビニルカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-スクシンイミドメチルベンゾトリアゾール、2-(4-スクシンイミドフェニル)

ベンツイミダゾール、4-ニトロベンツイミダゾール、5,6-ジクロルベンツイミダゾール、5-シアノ-6-クロルベンツイミダゾール、5-トリフルオルメチル-6-クロルベンツイミダゾールなど)などがあげられる。また現像抑制剤は現像処理工程において酸化還元反応に続く反応により、一般式〔I〕の酸化還元母核から放出された後、現像抑制性を有する化合物となり、更にそれが、実質的に現像抑制性を有しないか、あるいは著しく減少した化合物に変化するものであつても良い。

具体的には1-(3-フェノキシカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-フェノキシカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(3-マレインイミドフェニル)5-メルカプトテトラゾール、5-(フェノキシカルボニル)ベイズトリアゾール、5-(p-シアノフェノキシカルボニル)ベンゾトリアゾール、2-フェノキシカルボニルメチルチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾ

ール、5-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール、3-(4-(ベンゾ-1,2-イソチアゾール-3-オキソ-1,1-ジオキシ-2-イル)フェニル)-5-メルカプト-4-メチル-1,2,4-トリアゾール、6-フェノキシカルボニル-2-メルカプトベンツオキサゾールなどがあげられる。

PUGが拡散性あるいは非拡散性色素である場合、色素としてはアゾ色素、アゾメチン色素、アゾピラゾン色素、インドアニリン系色素、インドフェノール系色素、アントラキノ系色素、トリアリールメタン系色素、アリザリン、ニトロ系色素、キノリン系色素、インジゴ系色素や、フタロシアニン系色素があげられる。またそれらのロイコ体や、一時的に吸収波長がシフトされたもの、さらにテトラゾリウム塩などの色素プレカーサーがあげられる。さらにこれらの色素は適当な金属とキレート色素を形成してもよい。

この中でシアン、マゼンタおよびイエローの色素が特に重要である。



イエロー色素の例：

米国特許3,597,200号、同3,309,199号、同4,013,633号、同4,245,028号、同4,156,609号、同4,139,383号、同4,195,992号、同4,148,641号、同4,148,643号、同4,336,322号；特開昭51-114930号、同56-71072号；Research Disclosure 17630(1978)号、同1645(1977)号に記載されているもの。

マゼンタ色素の例：

米国特許3,453,107号、同3,544,545号、同3,932,380号、同3,931,144号、同3,932,308号、同3,954,476号、同4,233,237号、同4,255,509号、同4,250,246号、同4,142,891号、同4,207,104号、同4,287,292号；特開昭52-106,727号、同52-106727号、同53-23,628号、同55-36,804号、同

56-73,057号、同56-71,060号、同55-134号に記載されているもの。

シアン色素の例：

米国特許3,482,972号、同3,929,760号、同4,013,635号、同4,268,625号、同4,171,220号、同4,242,435号、同4,142,891号、同4,195,994号、同4,147,544号、同4,148,642号；英国特許1,551,138号；特開昭54-99431号、同52-8827号、同53-47823号、同53-43323号、同54-99431号、同56-71061号；ヨーロッパ特許(EPC)53,037号、同53,040号；Research Disclosure 17,630(1978)号、及び同16,475(1977)号に記載されているもの。

また色素のプレカーサー部の一種として、感光装置中では一時的に光吸収をシフトさせてある色素の具体例は米国特許4,310,612号、同

T-999,003号、同3,336,287号、同3,579,334号、同3,982,946号、英国特許1,467,317号および特開昭57-158638号などに記載されている。

PUGがハロゲン化銀溶剤である場合の例としては、特開昭60-163042号、米国特許4,003,910号、米国特許4,378,424号等に記載されたメソイオン化合物、特開昭57-202531号等に記載されたアミノ基を置換基として有するメルカプトアゾール類もしくはアゾールチオン類などがあり、より具体的には特開昭61-230135号に記載されているものを挙げることができる。

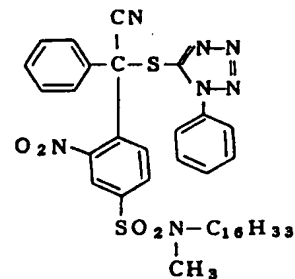
PUPが造核剤である場合の例としては特開昭59-170840号に記載のあるカプラーより放出される離脱基の部分が挙げられる。

その他PUGについては特開昭61-230135号、米国特許第4,248,962号、特開昭61-32462号等の記載を参考にできる。

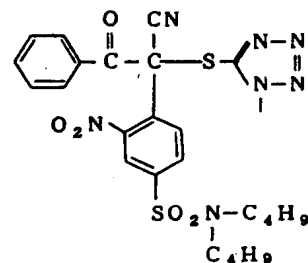
以下に本発明の具体的化合物例を列挙する。

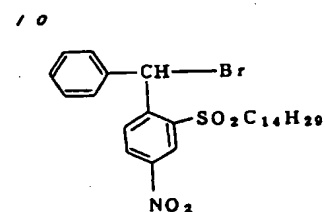
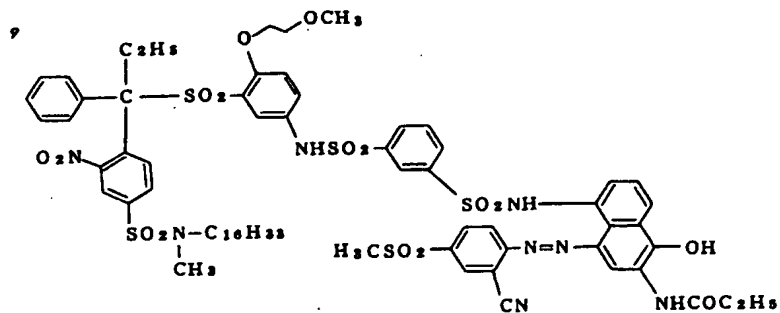
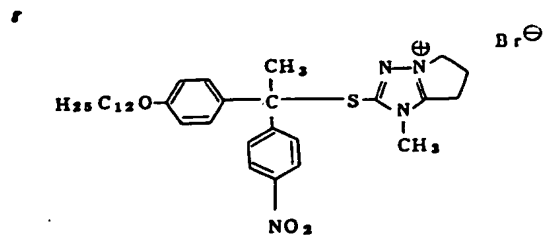
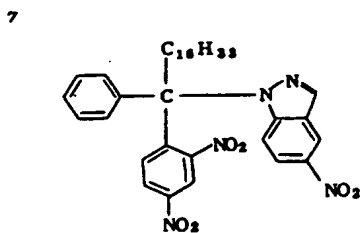
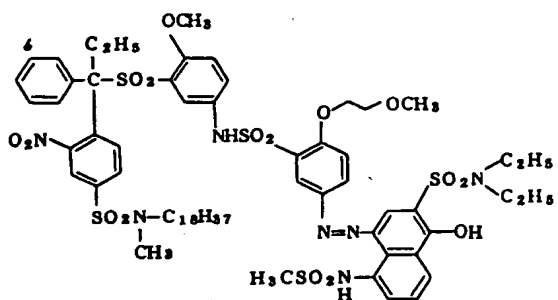
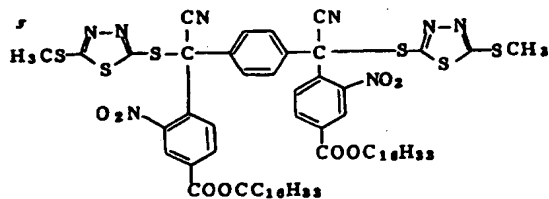
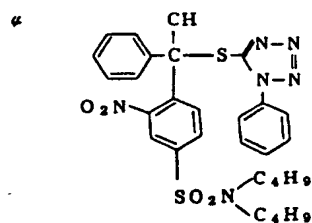
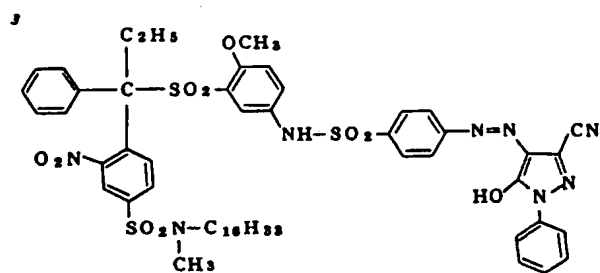
ただし本発明の化合物はこれに限られるものではない。

1

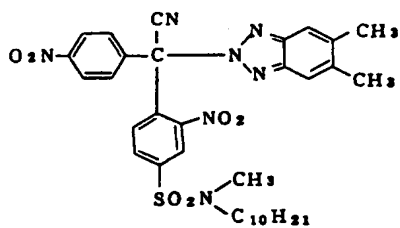


2

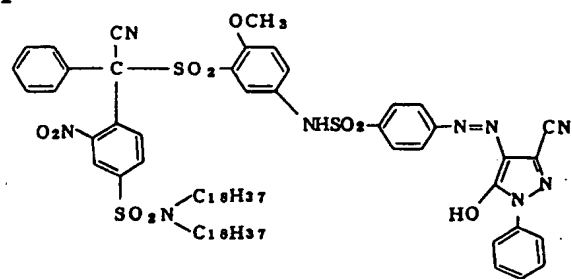




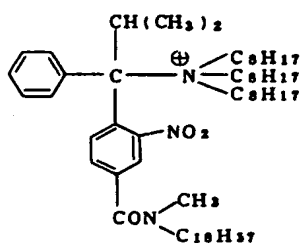
11



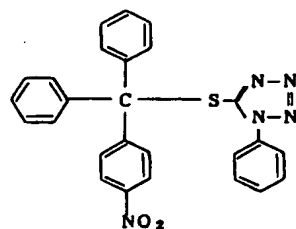
12



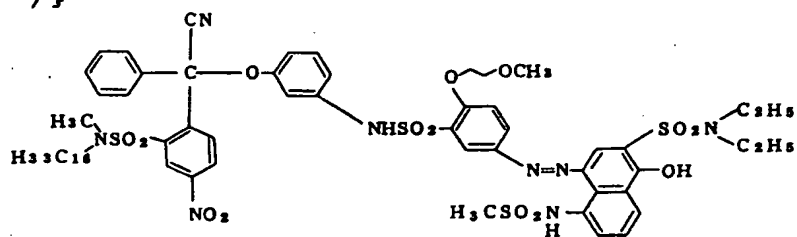
13



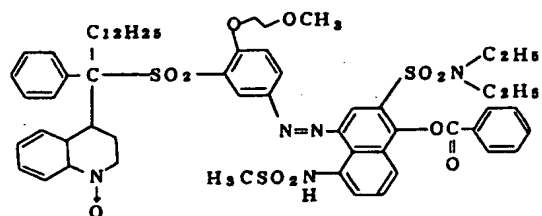
14



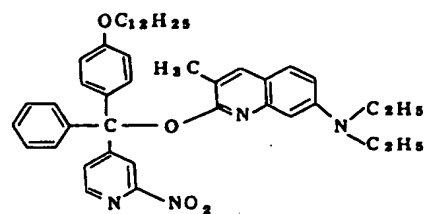
15



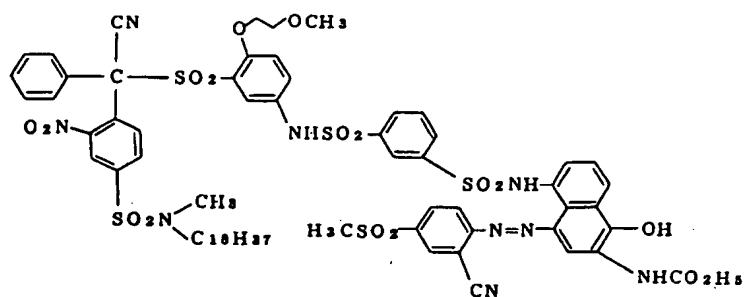
16



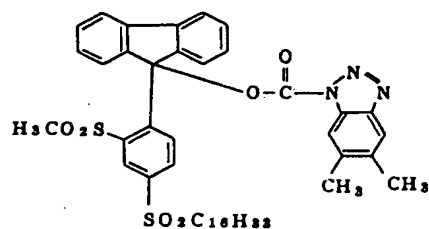
17



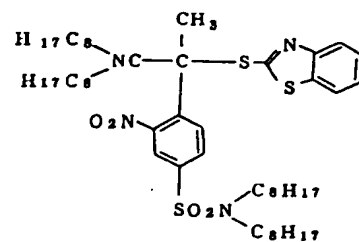
18



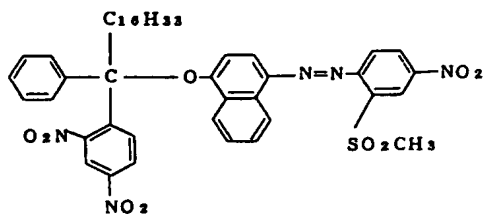
19



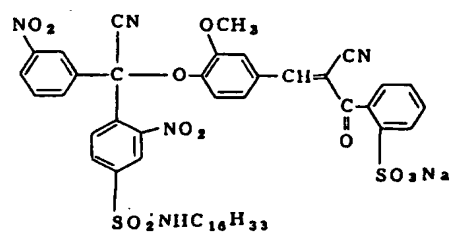
20



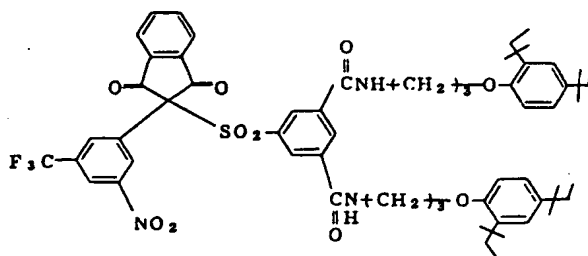
21



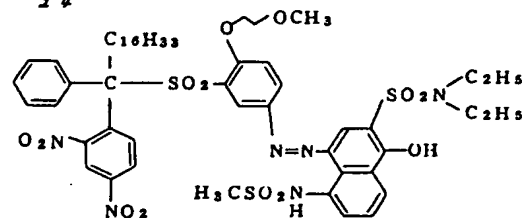
22



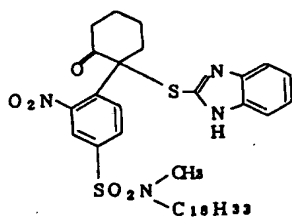
23



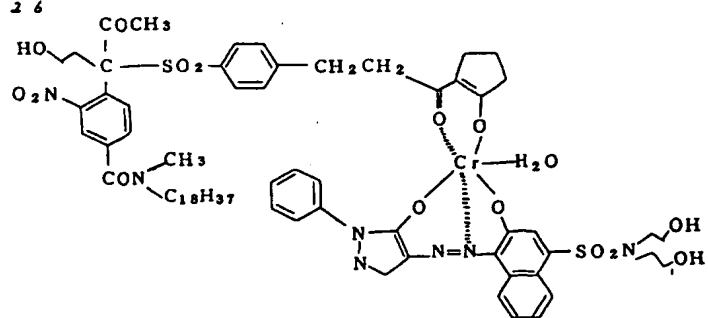
24



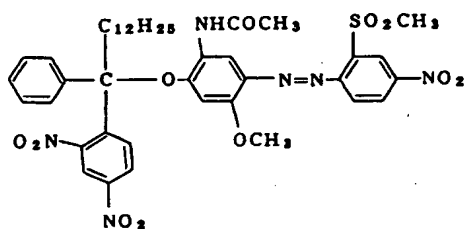
25



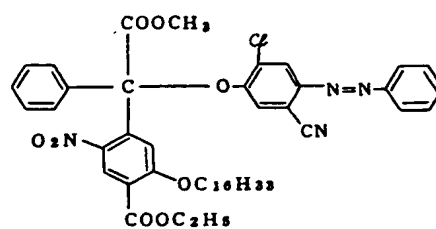
26



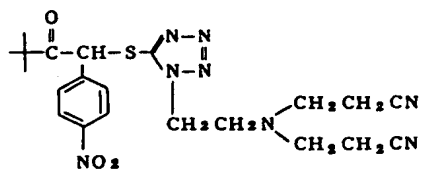
27



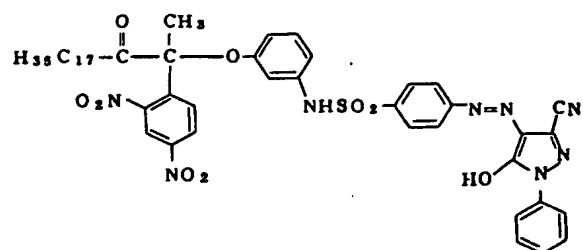
28



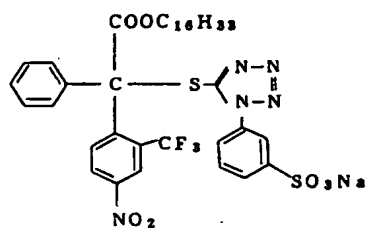
29



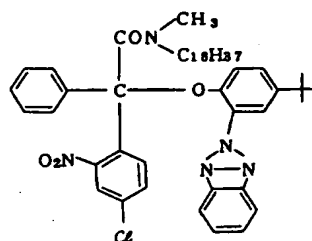
30



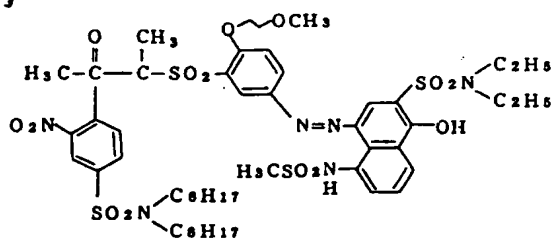
31



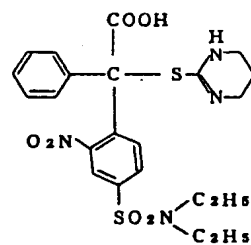
32



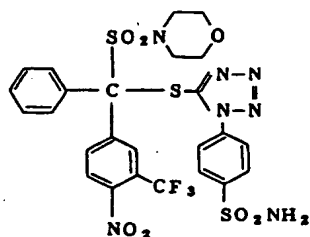
33



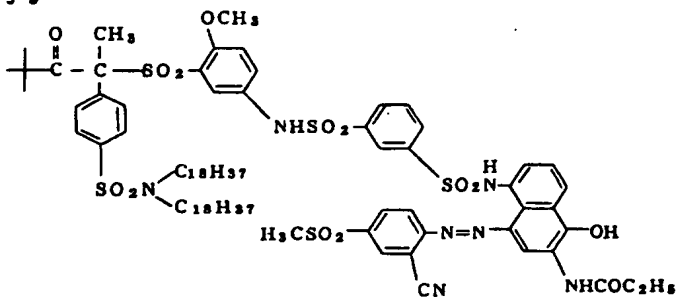
34



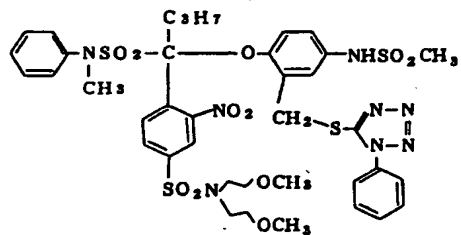
35



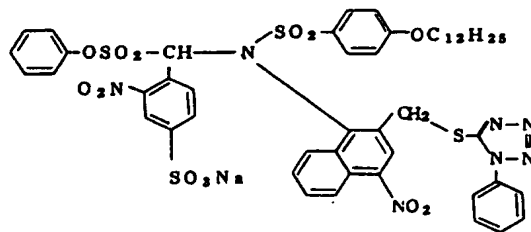
36



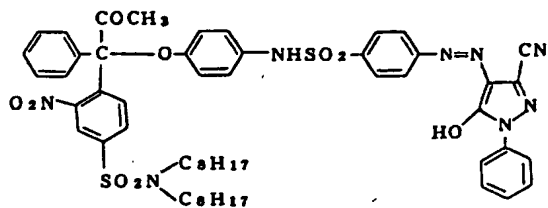
37



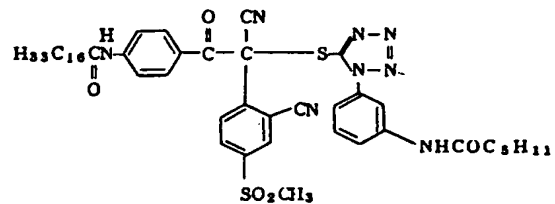
38

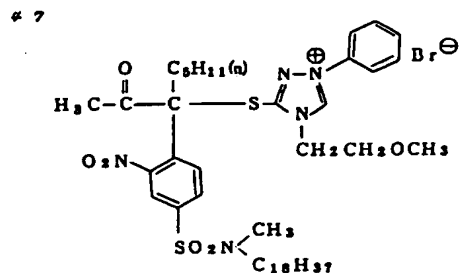
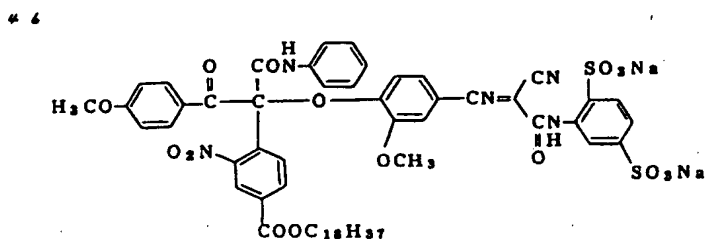
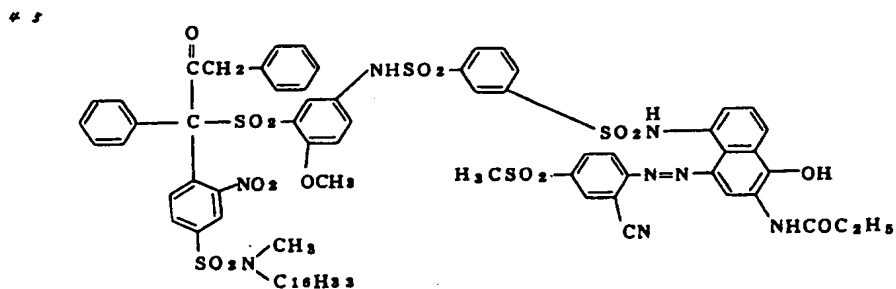
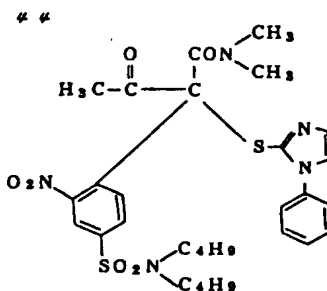
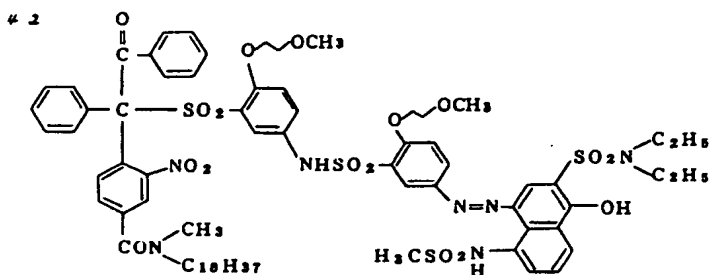
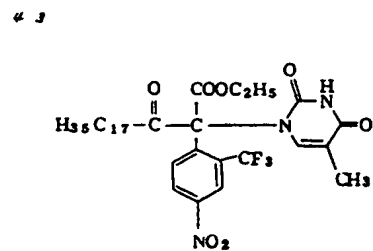
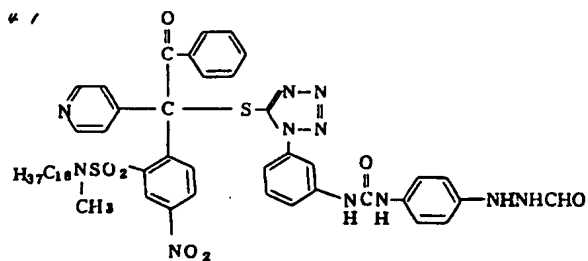


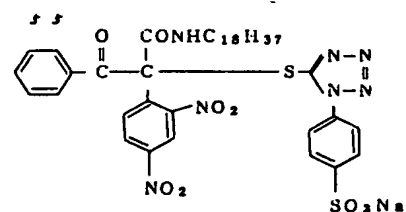
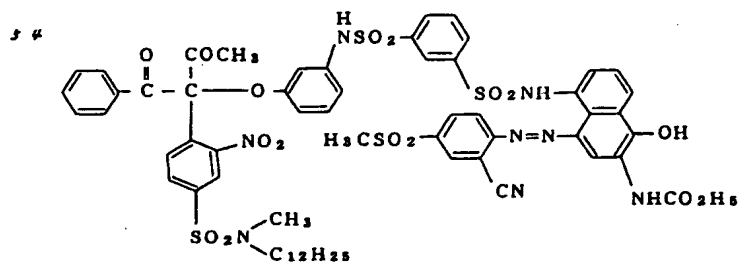
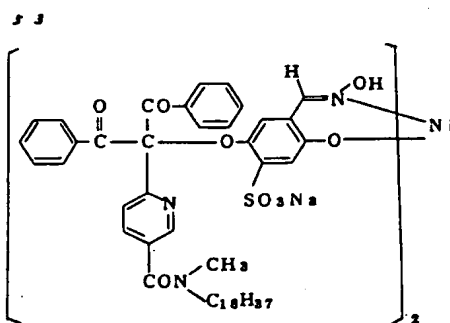
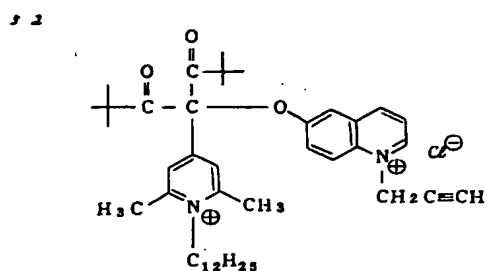
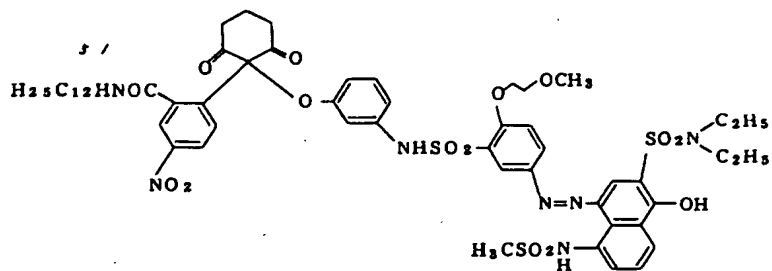
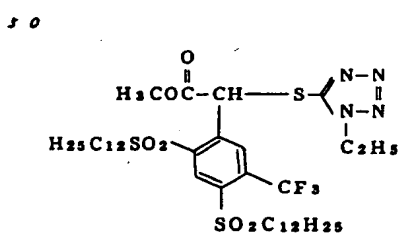
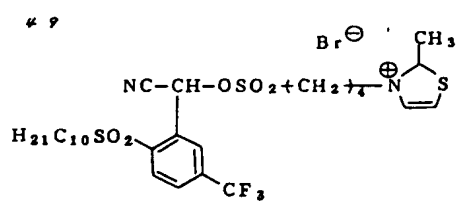
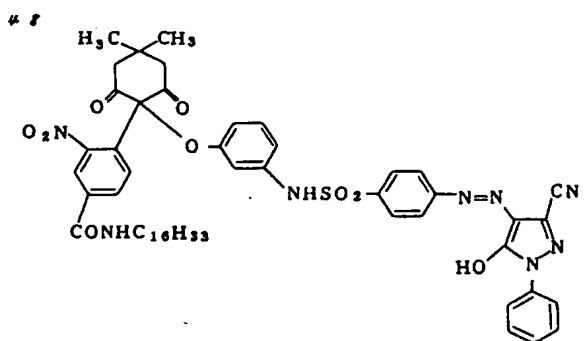
39



40

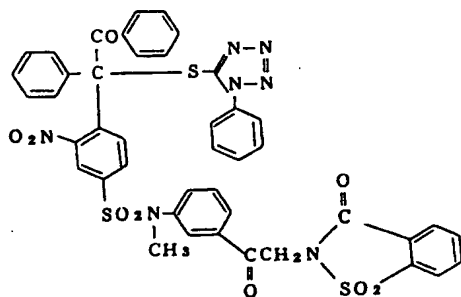




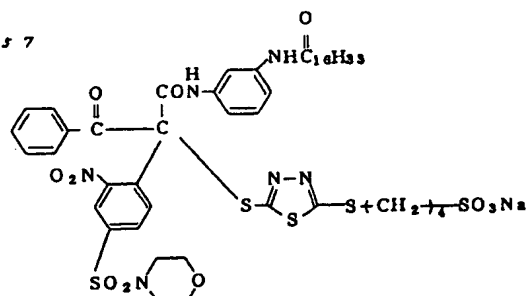




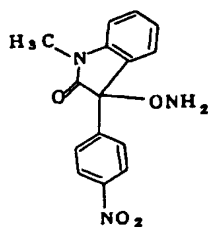
56



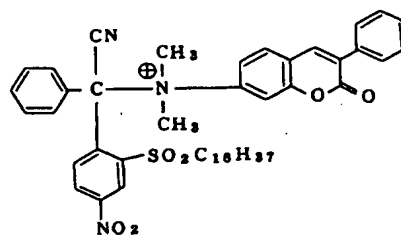
57



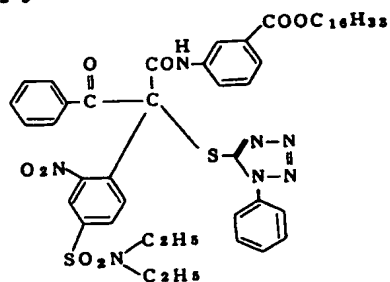
58



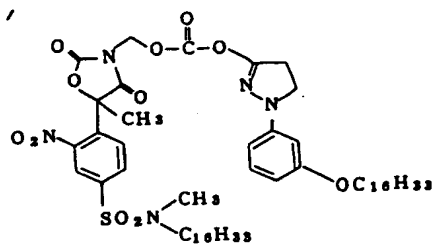
59



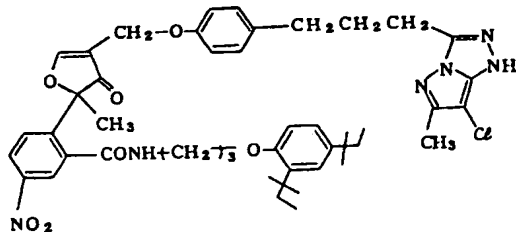
60



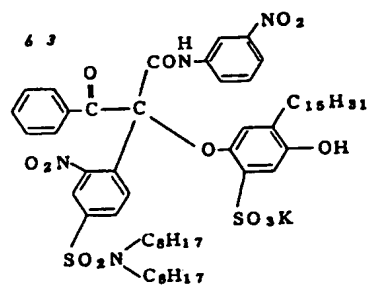
61



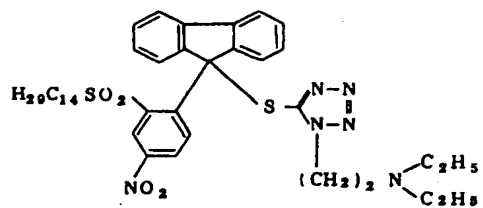
62



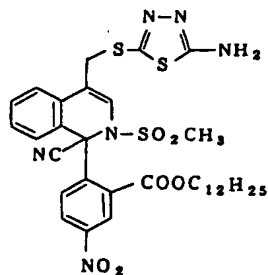
63



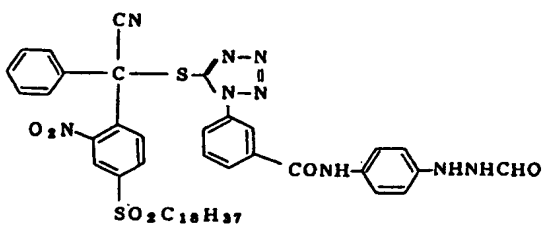
64



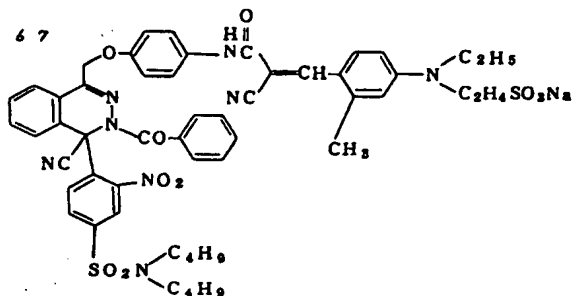
65



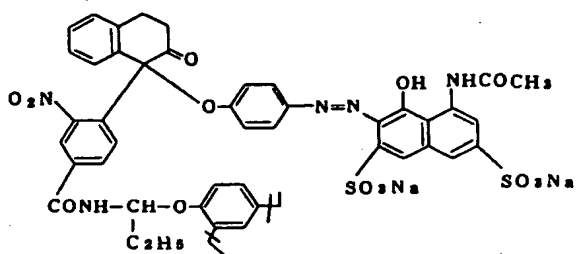
66



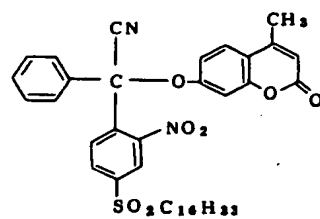
67



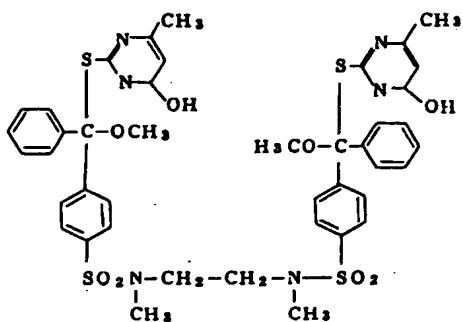
68



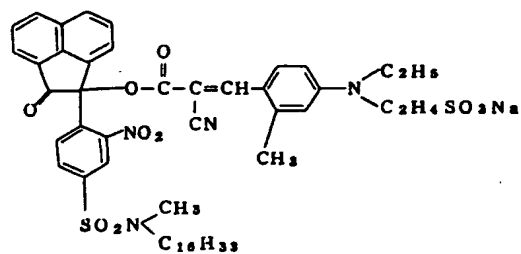
69



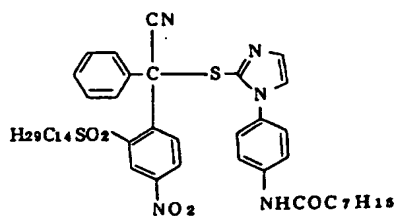
70



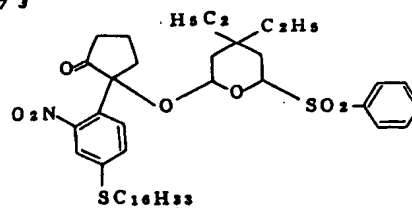
71



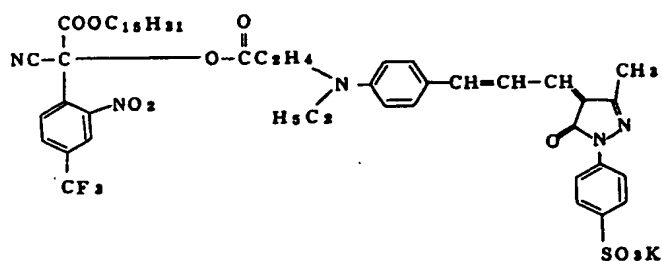
7.2



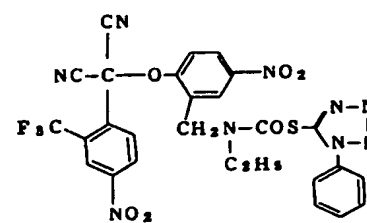
7.3



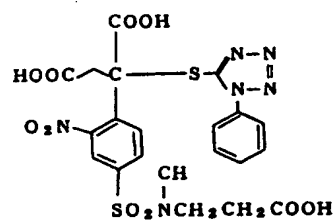
7.4



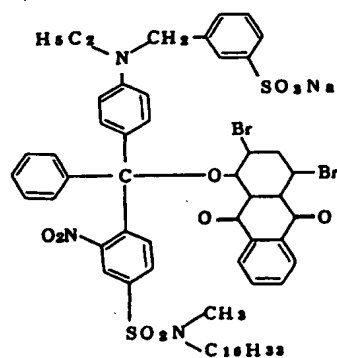
7.5



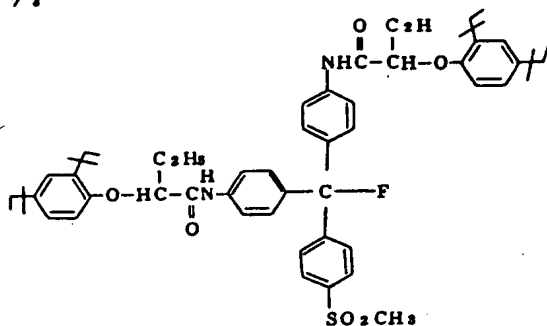
7.6



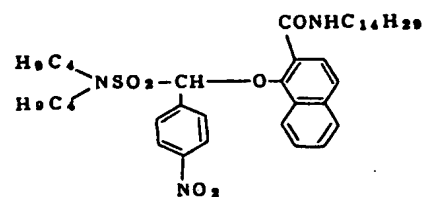
7.7

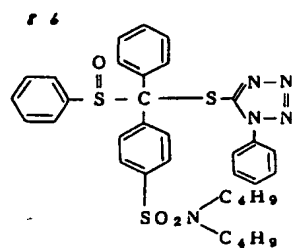
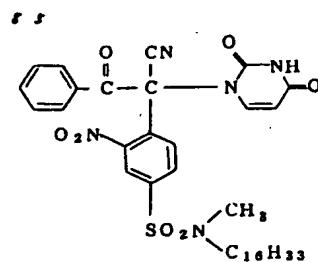
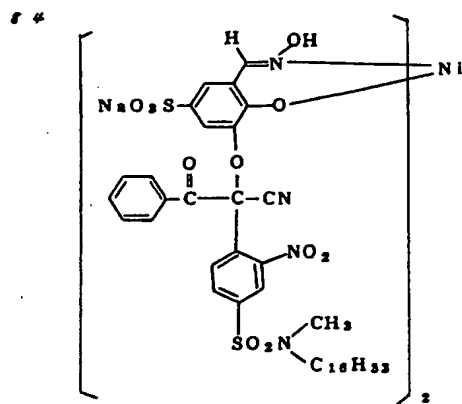
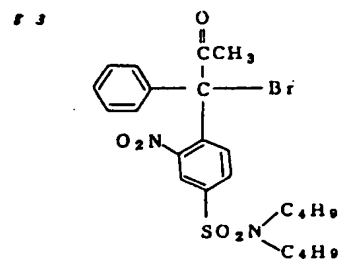
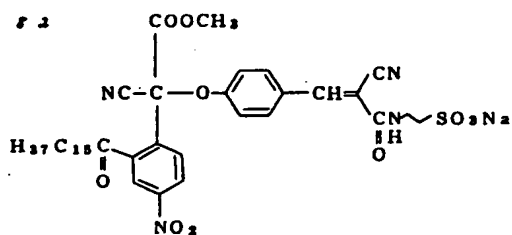
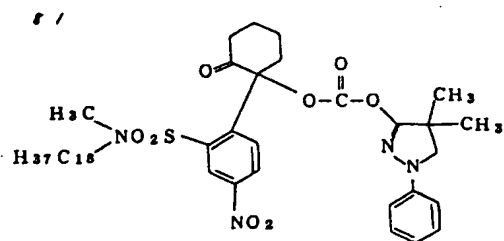
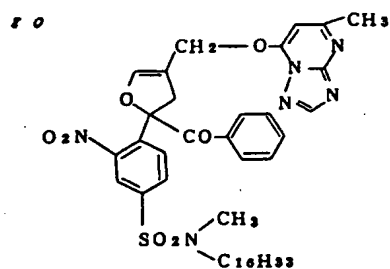


7.8



7.9





本発明の化合物の合成法について説明する。

まず本発明の一般的な合成法について述べる。

合成法に関して最も大きなポイントは一般式〔I〕で表される還元によつて開裂するX原子と結合した炭素原子と、電子受容性芳香族基との結合方法にある。

この結合方法は主に電子受容性芳香族基に対するカルベニオンの求核置換反応 (Vicarious Nucleophilic Substitutionも含む) により合成できる。

また (+Time)<sub>1</sub>PUG の導入は主に上記反応で得られた電子受容基に結合した炭素原子にハロゲン原子を導入し、これを置換することにより行なつた。

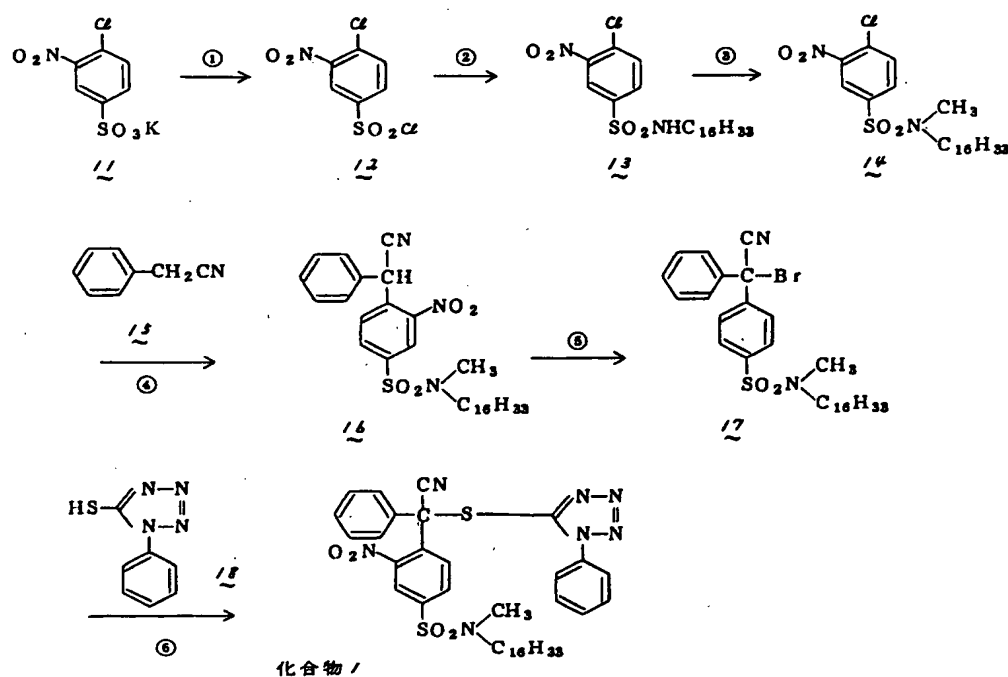
ただし上述した方法に限られるものではなく、例えば (+Time)<sub>1</sub>PUG 又はその前駆体を導入した炭素原子にアニオンを生成させて芳香族求核置換をする方法やその他の方法でも合成できる。

以上の一般的合成法を更にわかり易くするために具体的合成例を次に示す。

(合成例 / )

化合物 / の合成

<合成ルート>



## ステップ① 12の合成

4-クロロ-3-ニトロベンゼンスルホン酸カリウム (11) 1280gとアセトニトリル 1150ml、スルホラン250mlとジメチルアセトアミド30mlの混合溶液に、オキシ塩化リン1250mlを内温60°C~70°Cに保つ様に滴下した。73°Cで3時間反応後、水冷し、水400mlを徐々に添加した後、氷水5ℓに注いだ。析出した結晶を濾取し、水洗後乾燥した。

収量1060g、収率84%

## ステップ② 13の合成

800gの3-ニトロ-4-クロロベンゼンスルホンクロリドと1000mlのジクロロメタンを混合し、これにヘキサデシルアミン600g、トリエチルアミン251mlのジクロロメタン溶液を滴下した。反応終了後この反応溶液を減圧留去し3000mlのメタノールを加え加熱し溶解した後、ゆつくり冷却すると結晶が析出した。この結晶を濾取し乾燥した。

収量1020g、収率88%

で抽出し、抽出液を希塩酸水で十分洗浄後乾燥して濃縮した。

残渣をシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィーに付しヘキサ-酢酸エチルエステル混合溶媒(3:1~2:1)留分より目的物を得、これをメタノールより再結晶した。

収量111g、収率63%

## ステップ③ 17の合成

ステップ④で得られた16 50gを四塩化炭素500mlに溶解し、これに室温下N-ブロモスクシンイミド1g、5gとBPOO、5gを添加し、撹拌しながら徐々に温度を上げていき1時間で加熱還流するようにした。

更に電灯の光を照射しながら8時間加熱還流し、不溶解物を濾別後、濾液を減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、得られた目的物をメタノール-イソプロピルアルコール(4:1)混合溶媒より再結晶した。

収量1g、2g、収率34%

## ステップ④ 化合物1の合成

## ステップ⑤ N-メチル-N-ヘキサデシル-3-ニトロ-4-クロロベンゼンスルホンアミド (14) の合成

N-ヘキサデシル-3-ニトロ-4-クロロベンゼンスルホンアミド170gをアセトン640mlに溶解し、炭酸カリウム79g、ポリエチレングリコール400 6ml、ジメチル硫酸71gを加え5時間加熱還流した。これにアセトン240mlを加え40°Cで水870mlを滴下し室温まで冷却すると結晶が析出した。結晶を濾取し、水、メタノールで洗い乾燥した。

収量169g、収率97%

## ステップ④ 16の合成

N-メチル-N-ヘキサデシル-3-ニトロ-4-クロロベンゼンスルホンアミド(14) 150gとフェニルアセトニトリル(15) 37gにピクジン300mlを加え、更に撹拌しながら水酸化ナトリウム13gを加え、40°Cにて5時間撹拌した。

反応液を希塩酸水に注ぎ、酢酸エチルエステル

ステップ⑤で合成したブロム体15gと1-フエニル-5-メルカプトテトラゾールのナトリウム塩6gに、脱気後アルゴンガスを通したジメチルスルホキシド50mlを加え、3-ニトロプロパンリチウム塩を0.1g添加した。アルゴンガス気流下50時間室温で撹拌した。褐色反応液を希塩酸水に注ぎ、生じた固体を濾過し、水洗した後、酢酸エチルエステルで溶解し、これを水洗、乾燥、減圧濃縮した。

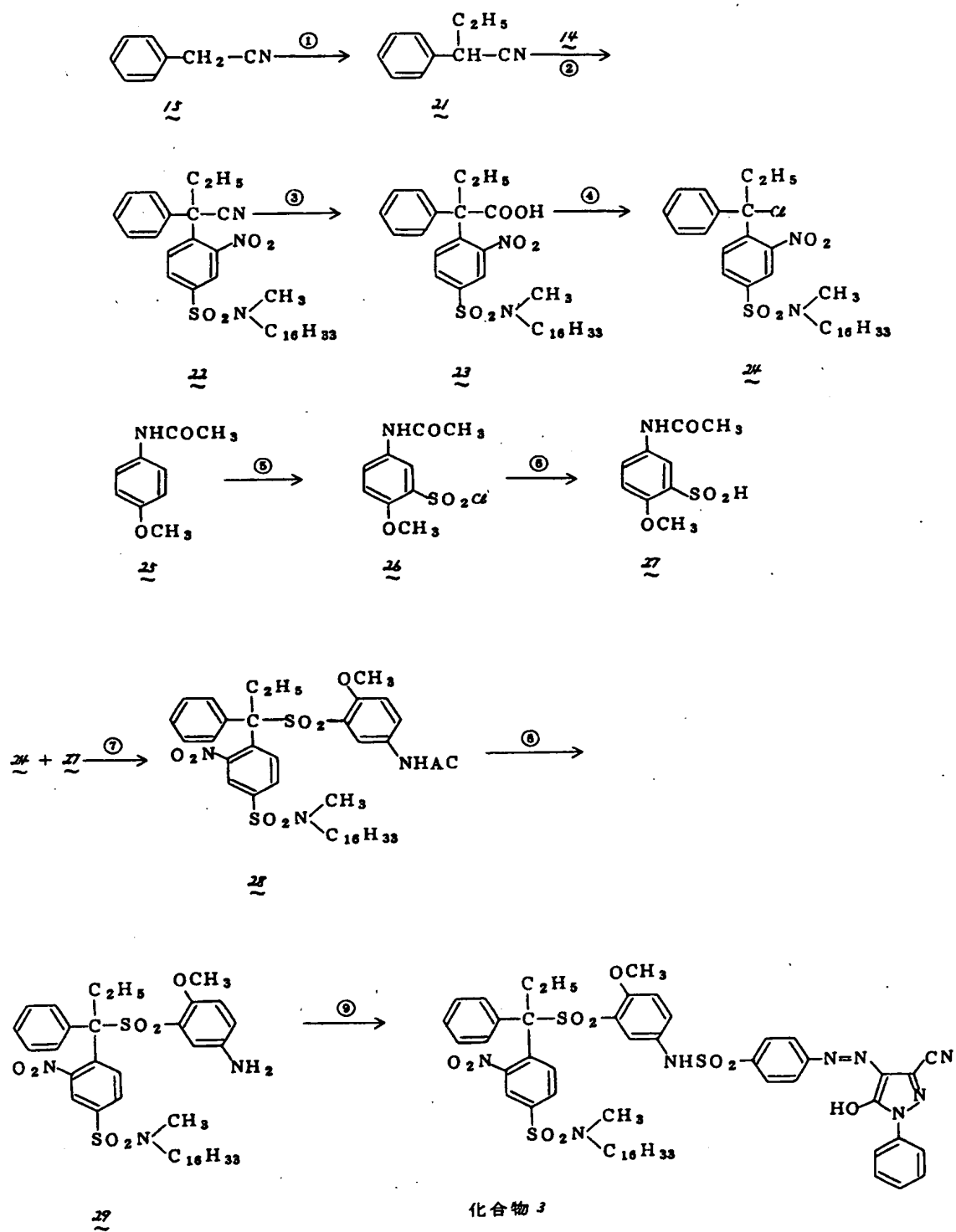
残渣をシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサ-酢酸エチルエステル(3:1)混合溶媒留分より目的物を得、メタノール-エタノール(5:1)混合溶媒より再結晶した。

収量10.1g、収率58%、融点53~55°C

(合成例2)

化合物3の合成

&lt;合成ルート&gt;



ステップ① 21 の合成

フェニルアセトニトリルから下記に分献の合成法に従い合成した。

E. Chiellini, R. Salaro, S. D'Antone, Makromol. Chem. 178 3165 (1977), E. Chiellini, R. Salaro, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 231 (1977)

ステップ 22 の合成

γ-フェニルブタンニトリル 72.6g と合成例ノステップ③で合成した 14 238g とトリエチルベンジルアンモニウムクロリド 3g に、ベンゼン 500ml を加えて加熱溶解した。これに水酸化ナトリウム 150g と水 150ml に溶解したアルカリ水溶液を室温で加えた後、50°C にて4時間攪拌する。反応液は緑色から褐色へと変化した。放冷後、酢酸エチルエステルを加え、更に希塩酸水を加えて弱酸性とし、有機層を分液し、水洗、乾燥後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサノー酢酸エ

付し、精製し、メタノール-アセトニトリル(10:1)混合溶媒より再結晶した。

収量 6.0g、収率 44%

ステップ⑥ 26 の合成

p-アセチルアミノアニソール 125g と 500g (282ml) のクロルスルホン酸中に攪拌しながら徐々に加えた。発熱し、60~70°C となつた後、室温で1時間攪拌し、水に注いだ。析出した結晶を回収し、十分に水洗し乾燥した。

収量 140g、収率 70%

ステップ⑥ 27 の合成

亜硫酸ソーダ 140g を水 800ml に溶解し、これに攪拌しながら水酸化ナトリウム 60g の 800ml 水溶液を滴下して反応液のpHを9に保ちながらステップ⑥で合成したスルホンクロル体 26 を結晶のまま約1時間かけて加えた。35°C で1時間攪拌した後セレクトろ過し、ろ液に濃塩酸 100ml を徐々に加え、析出した淡緑青色結晶を回収した。

収量 98g、収率 81%

テルエステル(1:1)留分より得られた目的物をメタノールから再結晶した。

収量 193g、収率 66%

ステップ③ 23 の合成

ステップ②で合成したニトリル体 22 100g に酢酸 200ml、硫酸 200ml、水 100ml を加え、2時間加熱還流した。

反応液を放冷後、氷水 1ℓ に注ぎ、析出した結晶を回収して乾燥し、そのまま次の反応に用いた。

収量 94g、収率 91%

ステップ④ 24 の合成

ステップ③で合成したカルボン酸 23 13.8g と NCS 18g に酢酸 3ml、DMF 15ml を加えて溶解し、反応系内の酸素を除去するため窒素ガスで置換した。これに四酢酸鉛 10g を加えてから脱気後、窒素ガスを流し、40°C に加熱した。発泡が終了して30分攪拌し、放冷後、水に注ぎ、ベンゼンで抽出後、抽出液を十分水洗し、乾燥、濃縮した。

残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに

ステップ⑦ 28 の合成

ステップ④で合成したクロル体 24 5g、ステップ⑥で合成したスルフィン酸 27 2.2g、炭酸カリウム 1.5g にジメチルスルホキシド 20ml を加え、40°C で5時間攪拌した。反応液を希塩酸水に投じ、酢酸エチルエステルで抽出し、抽出液を水洗後、乾燥、濃縮した。

濃縮残渣にアセトニトリル 5ml を加え、更にメタノール 30ml を加えて冷却し結晶を析出させ回収した。

収量 4.9g、収率 74%

ステップ⑧ 29 の合成

ステップ⑦で合成した 28 4.5g にエタノール 20ml を加えて加熱還流させ、この中に濃塩酸 7ml を滴下し、4時間加熱還流させた。

放冷後、氷水に注ぎ、酢酸エチルエステルを加え、水層がpH 8.0 になる様水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを用いて調整し、よく振つて分液し、有機層を水洗し、濃縮した。残渣にメタノールを加えて結晶化させた。



収量 4.1g、収率 96%

# ステップ⑥ 化合物3の合成

ステップ⑥で合成したアニリノ体 4.0g を  
DMAC 20ml に溶解し、氷冷下ピリジン 0.6  
ml を加えた。

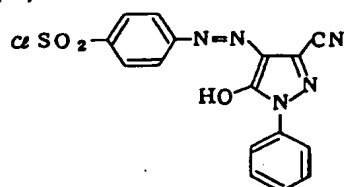
この溶液に 0°C でよく攪拌しながら下記化合  
物 Dye-1\* 2.1g を結晶で添加した。

徐々に室温にもどし、室温下 1 時間攪拌後、希  
塩酸水にあげ、クロロホルムで抽出し、炭酸水  
素ナトリウム水溶液で洗浄後、希塩酸水、次いで  
水で洗い乾燥後濃縮した。

残渣をシリカゲルフラッシュカラムクロマトグ  
ラフィーで精製し、クロロホルム-メタノール  
(2:1) 留分より目的物を得た。

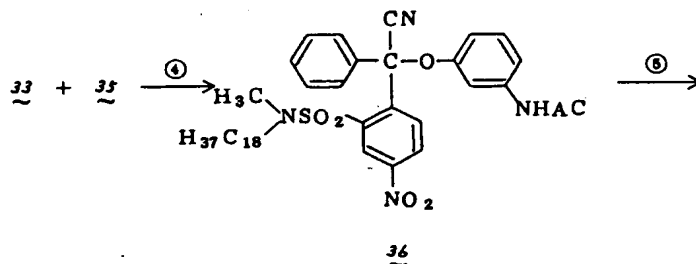
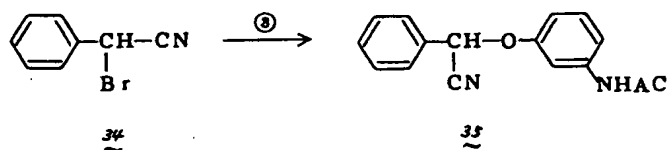
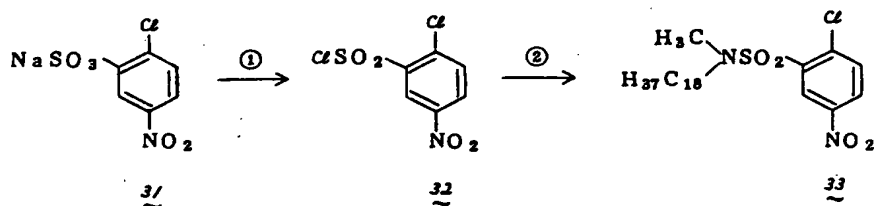
収量 3.2g、収率 54%、融点 78~81°C

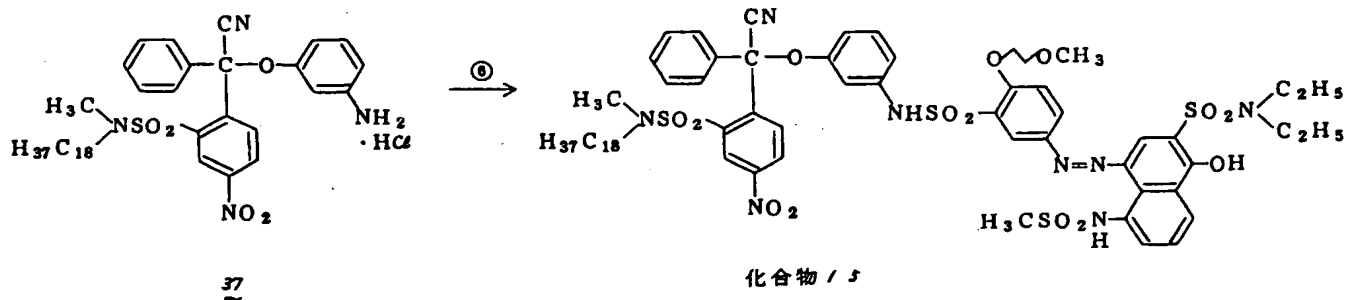
\* Dye-1



## (合成例3)

### 化合物15の合成





## ステップ①

合成例 / ステップ①と同様の方法で、2-クロロ-5-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム (37) から合成した。

収率 72%

## ステップ② 33 の合成

44g の 5-ニトロ-2-クロロベンゼンスルホンクロリドと 100ml のジクロロメタンを混合し、これにメチルオクタデシルアミン 48.4g、トリエチルアミン 36.1ml のジクロロメタン溶液を滴下した。反応終了後この反応溶媒を減圧留去し 300ml のメタノールを加え加熱し溶解したのちゆっくり冷却すると結晶が析出した。この結晶を回収し乾燥した。

収量 64g、収率 74%

## ステップ③ 35 の合成

フェニルアセトニトリルから常法により合成したブロム体 34 98g にアセトン 300ml を加え、3-アセチルアミノフェノール 75g とヨウ化ナトリウム 2g と炭酸カリウム 70g とを添加し、

3 時間加熱還流した。

放冷後、希塩酸水に注ぎ、析出した固化物を回収し乾燥した。

収量 123g、収率 92%

## ステップ④ 36 の合成

ステップ③で得られた 35 20g を乾燥したジメチルスルホキシド 100ml に溶解し、1-ブトキシカリ 8.4g を加え、室温下 5 分激しく攪拌した。この溶液に、ステップ②で合成した 33 38g のジメチルスルホキシド溶液を滴下し室温下 30 分攪拌後希塩酸水に注いだ。酢酸エチルエステルで抽出し、抽出液をよく水洗し濃縮した。

残渣からシリカゲルフラッシュクロマトグラフにより目的物を単離し、メタノールから結晶化させた。

収量 12.1g、収率 22%

## ステップ⑤ 37 の合成

ステップ④で得られた 36 10g をエタノール 50ml に加熱溶解し、濃塩酸水 25ml を滴下した後、2 時間加熱還流した。そのまま反応液を水に

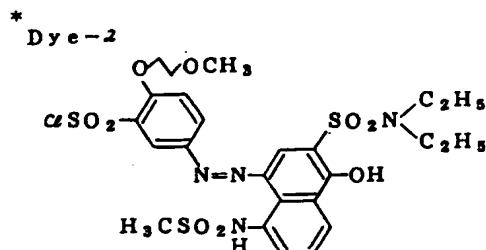
注ぎ析出した細かい結晶を濾過し乾燥した。

収量 $9.5g$ 、収率 $96\%$

#### ステップ⑥ 化合物15の合成

ステップ⑤で合成したアニリノ体 $9g$ にDMAC $30ml$ を加え、 $0^{\circ}C$ にてピリジン $2.1ml$ を添加し $10$ 分間攪拌し均一化した。この溶液に下記化合物Dye-2\*  $9.8g$ を粉体添加し、室温下 $1$ 時間攪拌した。反応液を希塩酸水に注ぎ、酢酸エチルエステルで抽出し、水洗滌後、カラムクロマトグラフィーで精製した。

収量 $8.5g$ 、収率 $53\%$ 、融点 $61\sim64^{\circ}C$



本発明の化合物は、還元性物質から電子を受けとることによつて写真的に有用な基もしくはその前駆体を放出する。従つて、還元性物質を均一に作用させれば写真的有用基もしくはその前駆体を均一にまた還元性物質を画像状に酸化体に変えれば、逆画像状に写真的に有用な基もしくはその前駆体を放出させることができる。

またこの場合写真的有用基は、放出されてその機能が増大したり発現するだけでなく、例えば放出以前にもその機能を有するものが放出によりその作用が減少したり消失しても良いし、放出による物性の変化により例えばPUGの水溶性が上がり逆イメージに溶出した結果、イメージワイズに残存した本発明の化合物が作用することも可能である。

つまり本発明の化合物は、ある作用を銀現像に対して均一にも、逆イメージワイズにも、イメージワイズにも発現させることができるのである。したがつて限らない用途が考えられるが、以下にその応用例を挙げ、更に種々の利用例を幾Aにま

本発明の化合物は、感光層に用いてもよいし、その他の構成層（例えば保護層、中間層、フィルター層、ハレーション防止層、受像層）に用いてもよい。

本発明の化合物は広範囲の量で使用できる。好ましい使用量はPUGの種類によつて異なる。例えばPUGが拡散性色素である場合には色素の吸光係数にもよるが、 $0.05$ ミリモル/ $m^2 \sim 50$ ミリモル/ $m^2$ 、好ましくは $0.1$ ミリモル/ $m^2 \sim 5$ ミリモル/ $m^2$ で使用される。現像抑制剤である場合にはハロゲン化銀/モル当り $1 \times 10^{-7}$ モル $\sim 1 \times 10^{-1}$ モル使用することが好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{-3}$ モル $\sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲で使用することが好ましい。またPUGが現像促進剤ならびに造核剤の場合には上記現像抑制剤と同様の添加量が好ましい。PUGがハロゲン化銀溶剤である場合にはハロゲン化銀/モル当り $1 \times 10^{-5}$ モル $\sim 1 \times 10^3$ モルの範囲で使用することが好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^1$ モルの範囲である。

とめた。ただし応用例はここに挙げたものに限られるものではない。

① 本発明の化合物において写真的に有用な基が拡散性の色素である場合拡散転写法あるいは昇華による転写法などによりカラー画像の形成が可能である。この時ネガ乳剤を使用するとポジ画像が、オートポジ乳剤を使用するとネガ画像を得ることが出来る。

② 本発明の化合物において写真的に有用な基が、結合時には無色化合物あるいは吸収波長を変化させた色素であつて、放出後に有色化あるいは変色する化合物である場合放出前後で色を変えることが出来る。従つてこれを利用することにより、画像を形成することが出来る。

③ 本発明の化合物において写真的に有用な基がカブリ防止剤である場合、現像部に比較して非現像部で多量にカブリ防止剤が放出されるので一般に写真では好ましくない感度の低下をおこすことなく有効にカブリを防止することが可能である。この時乳剤はオートポジ乳剤でもネガ乳剤でも

同じ効果を得ることが出来る。

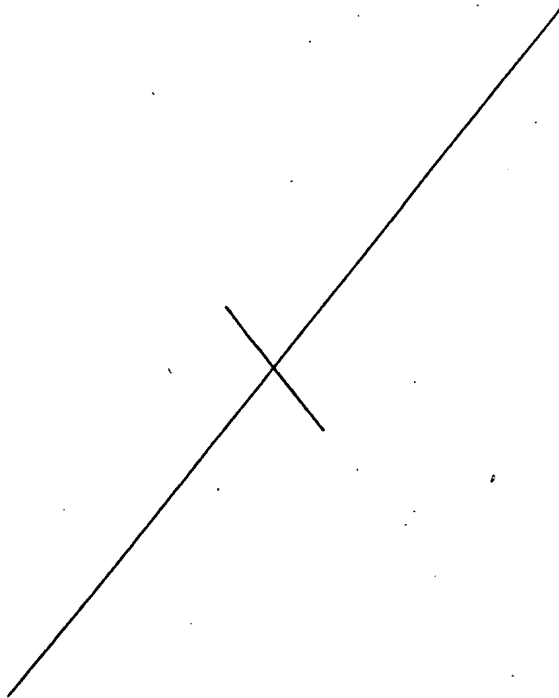


表 - A

No	PUGの種類	利 用 法 の 例	
		全 面 放 出	(AgXの現像に対して) 逆対応放出
1	画像形成用色素		ポジポジ色像形成システム
2	写真用染料 (YF, AH etc)	YFE代替、層別染色、色再現改良、シャープネス改良、感度調節	銀像の色調改良、シャープネス改良
3	UV吸収剤	色再現改良	感度調節、階調調節
4	ケイ光増白剤	白地の白色度アップ、脱銀促進	非画像部のみ白色度アップによるS/N改良
5	酸化防止剤	ステイン抑制、退色防止	ステイン抑制
6	マスキング用色素		色再現改良
7	現像抑制剤、カブリ防止剤	Dmin低減、現像停止	粒状改良、シャープネス改良、網階調調節
8	ハロゲン化銀溶剤	現像促進	シャープネス改良
9	現像促進剤	現像促進	階調調節、感度調節
10	造核剤	造核促進、現像促進	階調調節
11	定着促進剤	定着促進	定着促進
12	還元剤	褐色防止、現像促進、粒状改良、階調調節	褐色防止、粒状改良、階調調節
13	銀像色調剤	色調調節	色調調節
14	膜質改良剤	現像促進、銀像カバリングパワーアップ	現像促進
15	足切り剤	硬 調 化	階調調節
16	漂白促進剤	漂白促進	漂白促進

本発明の化合物は以上述べた非常に多くの応用が可能である。さらに本発明の化合物はこれまでに知られる同様の機能を有する化合物群と比較してもすぐれた性能を有している。すなわち、

① 本発明の化合物は $-20^{\circ}\text{C}$ 以下でも充分な感度で写真的に有用な基を放出することが出来、高温においても分解がほとんどないため、きわめて広い温度範囲で使用可能である。またpHに関しても窒素-硫黄結合の開裂を直接的に写真的に有用な基の放出に結びつけることが出来るので還元が律速となり、還元反応が可能なほとんどのpH領域での使用が可能である。写真としての実用を考慮すると好ましい温度範囲は $-20^{\circ}\text{C} \sim +180^{\circ}\text{C}$ 、pHに関しては $6.0 \sim 14.0$ である。

② 本発明の化合物は酸化性であるため感材の保存中、大気中の酸化的雰囲気下では完全に安定である。炭素-X原子-直結合は酸あるいはアルカリに対して安定であるので、感材の保存時の安定性は極めてすぐれている。

本発明の化合物は、還元性物質から電子を受けとることによつて写真的に有用な基もしくはその前駆体を放出する。従つて、還元性物質を画像状に酸化体に変えれば、逆画像状に写真的に有用な基もしくはその前駆体を放出させることができる。

還元性物質は無機化合物であつても有機化合物であつても良いがその酸化電位は銀イオン/銀の標準酸化還元電位 $0.80\text{V}$ より低いものが好ましい。

無機化合物においては酸化電位 $0.8\text{V}$ 以下の金属、例えば

Mn, Ti, Si, Zn, Cr, Fe, Co, Mo, Sn, Pb, W, Hg, Sb, Cu, Hg, など、

酸化電位 $0.8\text{V}$ 以下のイオンあるいはその錯化合物、例えば

$\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{I}^{-}$ ,  $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $(\text{Fe}-\text{EDTA})^{2-}$  など、

酸化電位 $0.8\text{V}$ 以下の金属水素化物、例えば

③ さらに本発明の化合物がすぐれている点は処理時還元されて生成した化合物、即ち、本発明の化合物の還元体分解物が化学的に不活性であり、処理時に望ましくない副作用を及ぼすことがない上画像の安定性など写真の保存に関してまったく影響を及ぼさない。

NaH, LiH, KH, NaBH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub> (O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), H, LiAlH<sub>4</sub> (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), H など、

酸化電位 $0.8\text{V}$ 以下のイオンあるいはリン化合物、例えば

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaHS, NaHSO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>P, H<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>などが挙げられる。

有機の還元性物質としては、アルキルアミンあるいはアリールアミンのような有機窒素化合物、アルキルメルカプタンあるいはアリールメルカプタンのような有機イオウ化合物またはアルキルホスフィンあるいはアリールホスフィンのような有機リン化合物も使用しうるが、ジエームス著「ザ セオリー オブ ザ フォトグラフィック プロセス」第4版(1977)P299記載のケンダルベルツ式(Kendal-Pelz 式)に従うハロゲン化銀の還元剤が好ましい。

好ましい還元剤の例としては以下のものが挙げられる。

3-ピラゾリドン類およびそのプレカーサー

(例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-m-トリル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ビス-(ヒドロキシメチル)-3-ピラゾリドン、1, 4-ジ-メチル-3-ピラゾリドン、4-メチル-3-ピラゾリドン、4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-(3-クロロフェニル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(4-クロロフェニル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(4-トリル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(2-トリル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(4-トリル)-3-ピラゾリドン、1-(3-トリル)-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-(2-トリフルオロエチル)-4, 4-ジメチル-3-

-ピラゾリドン、5-メチル-3-ピラゾリドン、1, 5-ジフェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ステアロイルオキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ラウロイルオキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ビス-(ラウロイルオキシメチル)-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-アセチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-3-アセトキシピラゾリドン)

ハイドロキノン類およびそのプレカーサー(例えばハイドロキノン、トルハイドロキノン、2, 6-ジメチルハイドロキノン、1-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-1-ブチルハイドロキノン、1-オクチルハイドロキノン、2, 5-ジ-1-オクチルハイドロキノン、ペンタデシルハイドロキノン、5-ペンタデシルハイドロキノン-2-スルホン酸ナトリウム、p-ベンゾイルオキシフェノール、2-メチル-4-ベンゾイルオキシフェノール、2-1-ブチル-4-(4-クロロベンゾイルオキシ)フェノール)、

ハロゲン化銀の還元剤の他の例としてはカラー現像薬も有用であり、これについては米国特許第3, 531, 286号にN, N-ジエチル-3-メチル-p-フェニレンジアミンに代表されるp-フェニレン系カラー現像薬が記載されている。更に有用な還元剤としては、米国特許第3, 761, 270号にアミノフェノールが記載されている。アミノフェノール還元剤の中で特に有用なものに、4-アミノ-2, 6-ジクロロフェノール、4-アミノ-2, 6-ジブロモフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノールサルフェート、4-アミノ-3-メチルフェノールサルフェート、4-アミノ-2, 6-ジクロロフェノールハイドロクロライドなどがある。更にリサーチディスクロージャー誌151号15108、米国特許第4, 021, 240号には、2, 6-ジクロロ-4-置換スルホンアミドフェノール、2, 6-ジブロモ-4-置換スルホンアミドフェノール、特開昭59-16740号にはp-(N, N-ジアルキルアミノフェニル)スルファミンなどが記載され、

有用である。上記のフェノール系還元剤に加え、ナフトール系還元剤、たとえば、4-アミノ-ナフトール誘導体および特開昭60-100380号に記載されている4-置換スルホンアミドナフトール誘導体は特に有用である。更に、適用しうる一般的なカラー現像薬としては、米国特許第2, 895, 825号記載のアミノヒドロキシピラゾール誘導体が、米国特許第2, 892, 714号記載のアミノピラゾリン誘導体が、またリサーチディスクロージャー誌1980年6月号227~230、236~240ページ(RD-19412、RD-19415)には、ヒドラゾン誘導体が記載されている。これらのカラー現像薬は、単独で用いても、2種類以上組合せて用いてもよい。

耐拡散性の還元性物質を感光材料に含有せしめる場合には、該還元性物質と現像可能なハロゲン化銀乳剤との間の電子移動を促進するために、電子移動剤(ETA)を組み合わせて用いるのが好ましい。

電子伝達剤(ETA)は前述した還元性物質の中

から選ぶことが出来る。電子伝達剤(ETA)がより好ましい作用を有するためには、その移動性が不働性の還元性物質より大きいことが望ましい。この場合、

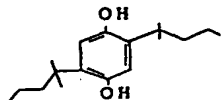
ETAと組合せて用いる還元性物質としては前記還元剤のうち感光材料の層中で実質的に移動しないものであればどのようなものでもよいが、特に好ましくはハイドロキノン類、アミノフェノール類、アミノナフトール類、3-ピラゾリジノン類、サツカリン及びそれらのプレカーサー、ピコリニウム類、特開昭53-110827号に電子供与体として記載されている化合物などがあげられる。

以下にその例を示す。

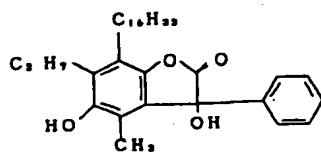
S-1



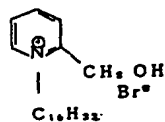
S-5



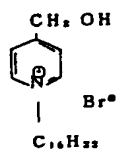
S-6



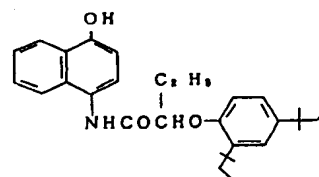
S-7



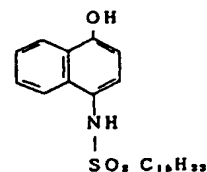
S-8



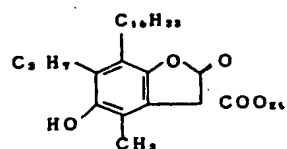
S-2



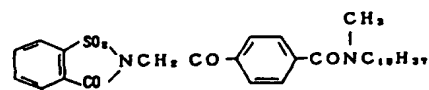
S-3



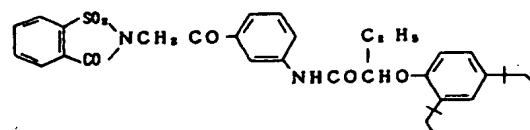
S-4



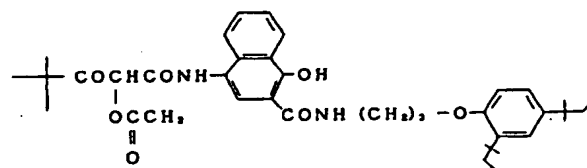
S-9



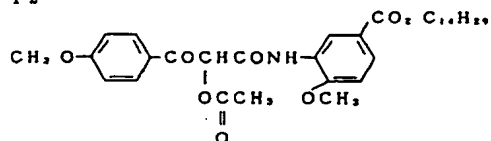
S-10



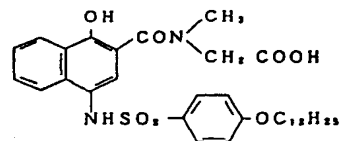
S-11



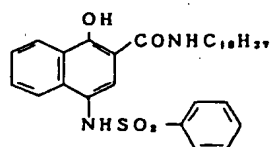
S-12



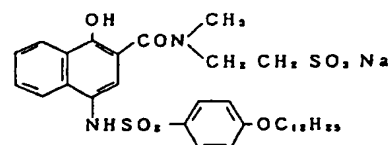
S-16



S-13



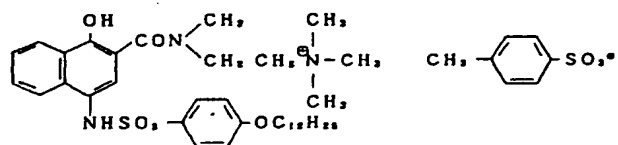
S-17



S-14



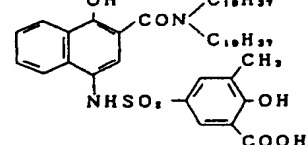
S-18



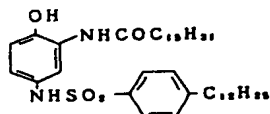
S-15



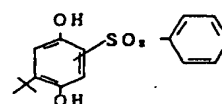
S-19



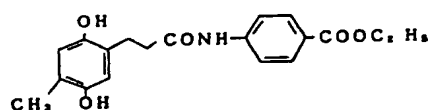
S-20



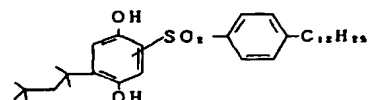
S-24



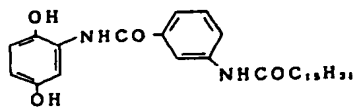
S-21



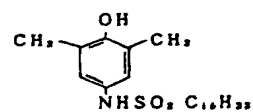
S-25



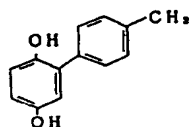
S-22



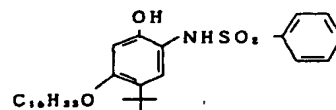
S-26



S-23

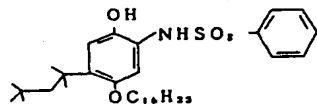


S-27

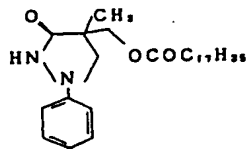




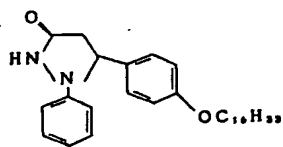
S-28



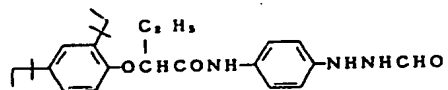
S-29



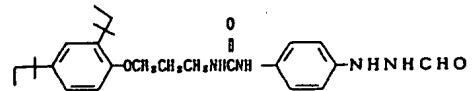
S-30



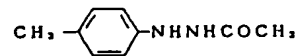
S-31



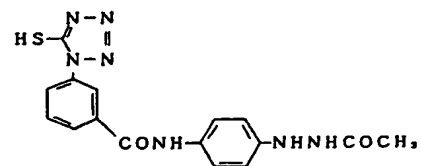
S-32



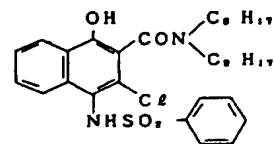
S-33



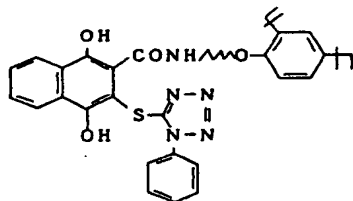
S-34



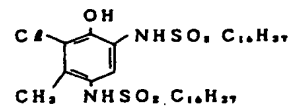
S-35



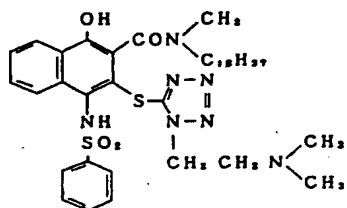
S-36



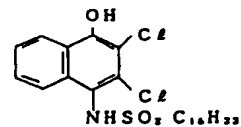
S-39



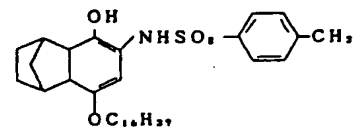
S-37



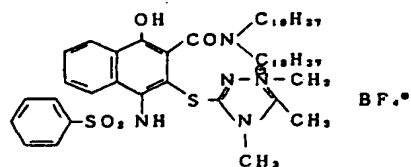
S-40



S-41



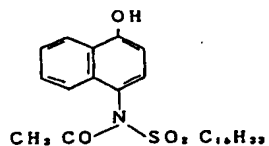
S-38



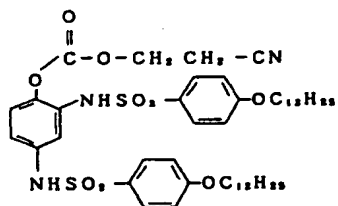
S-42



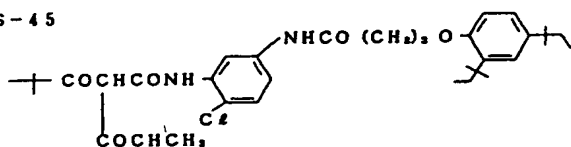
S-43



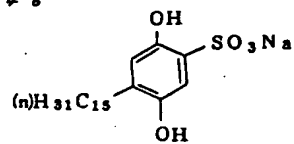
S-44



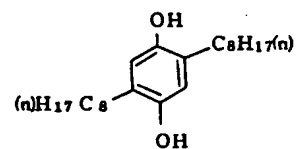
S-45



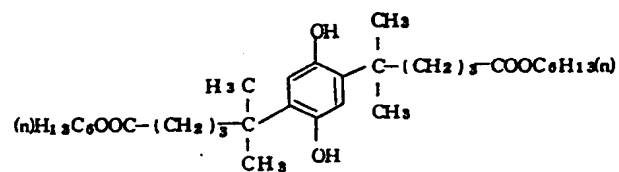
S-46



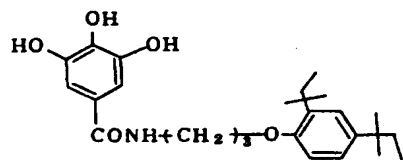
S-47



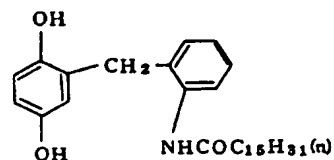
S-48



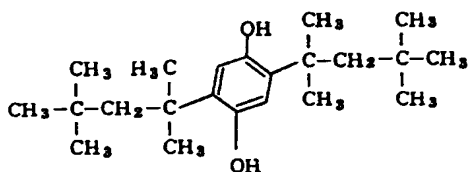
S-49



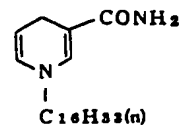
S-52



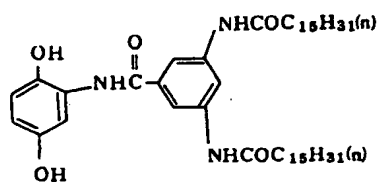
S-50



S-53



S-51



これらと組み合わせて使用するETAとしては、ETAの酸化体が、これらとクロス酸化するものであればどのようなものでも使用できる。好ましくは、各々拡散性の3-ピラゾリジノン類、アミノフェノール類、フェニレンジアミン類、レグトン類があげられる。

本発明の感光材料は、常温付近で現像液を使用して現像されるいわゆるコンベンショナルな感光材料に用いることもできるし、また熱現像感光材料に用いることもできる。

コンベンショナルな感光材料に応用する場合、前述した還元性物質または還元性物質とETAの組合せを感光材料に作用させる方式としては、現像液の形で現像時に感光材料へ供給させる方式と還元性物質を感光材料に内蔵しETAを現像液の形で供給する方式が好ましい。前者の場合の好ましい使用量はトータル液中濃度として0.001モル/l～1モル/lであり、内蔵の場合は本発明の化合物1モルに対し還元性物質を0.01～50モル、ETAを液中濃度として0.001モ

ル/l～1モル/l用いるのが好ましい。

一方、熱現像感光材料に応用する場合は、還元性物質または還元性物質とETAと組合せは、好ましくは熱現像感光材料中に内蔵せしめられる。この場合の好ましい使用量は、本発明の化合物1モルに対し還元性物質が総量で0.01～50モル、好ましくは0.1～5モル、ハロゲン化銀1モルに対し0.001～5モル、好ましくは0.01～1.5モルである。

本発明に使用し得るハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、沃化銀、あるいは塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。粒子内のハロゲン組成が均一であつてもよく、表面と内部で組成の異なつた多量構造であつてもよい（特開昭57-154232号、同58-108533号、同59-487555号、同59-52237号、米国特許第4,433,048号および欧州特許第100,984号）。また、粒子の厚みが0.5μm以下、径は少なくとも0.6μmで、平均アスペクト比が5以上の平板粒子（米国特許

第4,414,310号、同第4,435,499号および西独公開特許（OLS）第3,241,646A1等）、あるいは粒子サイズ分布が均一に近い単分散乳剤（特開昭57-178235号、同58-100846号、同58-14829号、国際公開83/02338A1号、欧州特許第64,412A3および同第83,377A1等）も本発明に使用し得る。晶癖、ハロゲン組成、粒子サイズ、粒子サイズ分布などが異なつた2種以上のハロゲン化銀を併用してもよい。粒子サイズの異なる2種以上の単分散乳剤を混合して、階調を調節することもできる。

本発明で使用するハロゲン化銀の粒子サイズは、平均粒径が0.001μmから10μmのものが好ましく、0.001μmから5μmのものはさらに好ましい。これらのハロゲン化銀乳剤は、酸性法、中性法、またはアンモニア法のいずれで調製してもよく、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩との反応形式としては、片側混合法、同時混合法またはこれらの組合せのいずれでもよい。粒子を

銀イオン過剰の下で形成する逆混合法、またはpAgを一定に保つコントロールド・ダブルジェット法も採用できる。また、粒子成長を速めるため、添加する銀塩およびハロゲン位の添加濃度、添加量または添加速度を上昇させてもよい（特開昭55-142329号、同55-158124号、米国特許第3,650,757号等）。

エピタキシャル接合型のハロゲン化銀粒子も使用することができる（特開昭56-16124号、米国特許第4,094,684号）。

本発明で使用するハロゲン化銀粒子の形成段階において、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、特公昭47-11386号に記載の有機チオニール誘導体または特開昭53-144319号に記載されている含硫黄化合物などを用いることができる。

粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、トリウム塩などを共存させてもよい。

さらに、高照度不軌、低照度不軌を改良する目

的で塩化イリジウム(Ⅲ、Ⅳ)、ヘキサクロロイリジウム酸アンモニウムなどの水溶性イリジウム塩、あるいは塩化ロジウムなどの水溶液ロジウム塩を用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は沈澱形成後あるいは物理熟成後に可溶性塩類を除去してもよく、このためヌーデル水洗法や沈降法に従うことができる。

ハロゲン化銀乳剤は未後熟のまま使用してもよいが通常は化学増感して使用する。通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、還元増感法、貴金属増感法などを単独または組合わせて用いることができる。これらの化学増感を含む複素複素環化合物の存在下で行うこともできる(特開昭58-126526号、同58-215644号)。

本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、主として潜像が粒子表面に形成される表面潜像型であつても、粒子内部に形成される内部潜像型であつてもよい。内部潜像型乳剤と追核剤とを組合せた直接反転乳剤を使用することもできる。この目的に適した内部潜像型乳剤は米国特許第2,592,

キサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核等；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ヘンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアン色素または複合メロシアン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

250号、同第3,761,276号、特公昭58-3534号および特開昭57-136641号などに記載されている。本発明において組合せるのに好ましい追核剤は、米国特許第3,227,552号、同第4,245,037号、同第4,255,511号、同第4,266,031号、同第4,276,364号およびOLS第2,635,316号等に記載されている。

本発明に用いられるハロゲン化銀は、メチン色素類その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オ

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を實質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環核で置換されたアミノスチリル化合物(たとえば米国特許第2,933,390号、同第3,635,721号等に記載のもの)、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物(たとえば米国特許第3,743,510号等に記載のもの)、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許第3,615,613号、同第3,615,641号、同第3,617,295号、同第3,635,721号に記載の組合せは特に有利である。

本発明の感光材料の乳剤層や中間層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらで

もよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・グアイス著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン、(アカデミック・プレス、1964年発行)に記載がある。

本発明で用いる写真乳剤には界面活性剤を単独または混合して添加してもよい。

それらは塗布助剤として用いられるものであるが時としてその他の目的、たとえば乳化分散、増感写真特性の改良、帯電防止、接着防止などのためにも適用される。これらの界面活性剤はサポニンなどの天然界面活性剤、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系などのノニオン界面活性剤、高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類、ビリジンその他の複素環類、ホスホニウム又はスルホニウム類などのカチオン界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類等の両性活性剤にわけられる。

ルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、たとえばチオエーテル化合物、チオモルフオリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いる写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に寸度安定性の改良などの目的で、水不溶又は難溶性合成ポリマーの分散物を含むことができる。例えばアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルエステル(例えば酢酸ビニル)、アクリロニトリル、オレフィン、スチレンなどの単独もしくは組合せ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリ

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類(特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール)など；メルカプトビリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類(特に4-ヒドロキシ置換(1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン類)、ペンタアザインデン類など；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンス

レート、スルホアルキル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸等の組合せを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

本発明の感光材料の乳剤層や補助層(例えば、保護層、中間層)に用いることのできる結合剤としては、親水性コロイドが好ましく、特にゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。その他、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼ

ラチン、酵素処理ゼラチンなどを用いることができる。

本発明の写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に無機または有機の硬膜剤を含有してよい。例えばクロム塩（クロムミヨウバン、酢酸クロムなど）、アルデヒド類、（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2, 3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ- $\gamma$ -トリアジン、1, 3-ビニルスルホニル-2-プロパノールなど）、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ- $\gamma$ -トリアジンなど）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、ムコフエノキシクロル酸など）、などを単独または組み合わせて用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、その他の種々の添加剤が用いられる。例えば、増白剤、

染料、減感剤、塗布助剤、帯電防止剤、可塑剤、スベリ剤、マツト剤、現像促進剤、媒染剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、色カブリ防止剤など。

これらの添加剤について、具体的にはリサーチ・ディスクロージャー（RESEARCH DISCLOSURE）176号第22～31頁（RD-17643）（Dec., 1978）などに記載されたものを用いることができる。

本発明の一般式（I）の化合物は、種々のハロゲン化銀写真感光材料に適用できる。以下にその例を挙げる。

(I) 例えば、本発明の化合物は、塩化銀を少なくとも60%含む沃化銀を0～5%含む塩臭化銀もしくは塩沃臭化銀乳剤の層を持ち（乳剤は単分散であることが好ましい）、かつポリアルキレンオキサイド類を含有する写真製版用ハロゲン化銀写真感光材料の高品質化に有効である。例えば化合物（I）のPUGが現像抑制剤の場合は、網点品質を悪化させずに脚部の切れを改良することが出来る。またPUGが現像抑制剤の時は高感化およ

び網点品質の改良に有効である。これらの場合、本発明の化合物は好ましくはハロゲン化銀1モル

当り $1 \times 10^{-3}$ モル～ $1 \times 10^{-1}$ モル、特に

$1 \times 10^{-3}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モルの範囲で使用する。

(II) また、本発明の一般式（I）の化合物は、米国特許4, 224, 401号、同4, 168, 977号、同4, 241, 164号、同4, 311, 781号、同4, 272, 606号、同4, 221, 857号、同4, 243, 739号、同4, 272, 614号、同4, 269, 929号等に記載の、ヒドラジン誘導体の作用により安定な現像液で超硬調なネガ画像を形成することができる単分散ハロゲン化銀乳剤層をもつ写真感光材料の網階調を、網点品質を悪化させずに改良する（長くする）のに有効である。上記において、安定な現像液とは保恒剤たる亜硫酸イオンを少なくとも0.15モル/l含有し、かつpHが10.0～12.3の現像液を指す。この現像液は保恒剤を多量に含有し得るので通常のリス現像液（亜硫酸イオンを極く少量しか含有し得ない）よりも安定

であり、また比較的低いpHであるので、例えば米国特許2, 419, 975号に記載の硬調画像形成システムの現像液（pH=12.8）よりも空気酸化を受けにくく安定である。この場合において、本発明の一般式（I）の化合物はPUGとしては、ヒドラジン誘導体を用いた硬調画像形成反応の系で現像促進作用を示す化合物が好ましい。その例としては、特開昭53-83714号に開示されているような、ヒドロキシテトラザインデン誘導体、特開昭53-137133号に開示されているようなチオアミド化合物、特開昭53-77616号に開示されているようなヘテロ環4級塩化合物、特開昭60-140340号に開示されているようなアミン化合物などが知られているが、特にヒドロキシテトラザインデン誘導体が好ましい。この場合、本発明の化合物は、好ましくはハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-3}$ モル～ $8 \times 10^{-1}$ モル、特に $1 \times 10^{-3}$ モル～ $5 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いられる。

(III) 本発明の一般式（I）の化合物は、支持体上

に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料に、主としてカブリ防止や階調の調節、色再現性良化および高感度化の目的で適用できる。多層天然色写真材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、および青感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に応じて任意にえらべる。好ましい層配列の順序は支持体側から赤感性、緑感性、青感性または支持体側から青感性、赤感性、緑感性である。また前記の各乳剤層は感度の異なる2つ以上の乳剤層からできていてもよく、また同一感性をもつ2つ以上の乳剤層の間に非感光性層が存在していてもよい。赤感性乳剤層にシアン形成カブラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カブラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カブラーをそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合わせをとることもできる。

本発明には種々のカラーカブラーを使用することができる。ここでカラーカブラーとは、芳香族第一級アミン現像薬の酸化体とカツブリング反応

して色素を生成しうる化合物をいう。有用なカラーカブラーの典型例には、ナフトールもしくはフェノール系化合物、ピラズロンもしくはピラゾロアゾール系化合物および開鎖もしくは複素環のケトメチレン化合物がある。本発明で使用するこれらのシアン、マゼンタおよびイエローカブラーの具体例はリサーチ・ディスクロージャー (RD) 17643 (1978年12月) V11-D項および同18717 (1979年11月) に引用された特許に記載されている。

感光材料に内蔵するカラーカブラーは、パラスト基を有するかまたはポリマー化されることにより耐拡散性であることが好ましい。カツブリング活性位が水素原子の四当量カブラーよりもカツブリング離脱基で置換された二当量カブラーの方が、塗布量が低減できる点で好ましい。さらに発色色素が適度の拡散性を有するようなカブラー、無显色カブラーまたはカツブリング反応に伴って現像抑制剤を放出するDIRカブラーもしくは現像促進剤を放出するカブラーもまた使用できる。

本発明に使用できるイエローカブラーとしては、オイルプロテクト型のアシルアセトアミド系カブラーが代表例として挙げられる。その具体例は、米国特許第2,407,210号、同第2,875,057号および同第3,265,506号などに記載されている。本発明には、二当量イエローカブラーの使用が好ましく、米国特許第3,408,194号、同第3,447,928号、同第3,933,501号および同第4,022,620号などに記載された酸素原子離脱型のイエローカブラーあるいは特公昭58-10739号、米国特許第4,401,752号、同第4,326,024号RD18053 (1979年4月)、英国特許第1,425,020号、西独出願公開第2,219,917号、同第2,261,361号、同第2,329,587号および同第2,433,812号などに記載された窒素原子離脱型のイエローカブラーがその代表例として挙げられる。 $\alpha$ -ビバロトルアセトアニリド系カブラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、

一方 $\alpha$ -ベンゾイルアセトアニリド系カブラーは高い発色濃度が得られる。

本発明に使用できるマゼンタカブラーとしては、オイルプロテクト型の、インダズロン系もしくはシアノアセチル系、好ましくは5-ピラズロン系およびピラゾロトリアゾール類などピラゾロアゾール系のカブラーが挙げられる。5-ピラズロン系カブラーは3-位がアリアルミノ基もしくはアシルアミノ基で置換されたカブラーが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表例は、米国特許第2,311,082号、同第2,343,703号、同第2,600,788号、同第2,908,573号、同第3,062,653号、同第3,152,896号および同第3,936,015号などに記載されている。二当量の5-ピラズロン系カブラーの離脱基として、米国特許第4,310,619号に記載された窒素原子離脱基または米国特許第4,351,897号に記載されたアリアルチオ基が特に好ましい。また欧州特許第73,636号に記載のバラスト

基を有する5-ピラゾロン系カブラーは高い発色濃度を得られる。

ピラゾロアゾール系カブラーとしては、米国特許第3,061,432号記載のピラゾロベンズイミダゾール類、好ましくは米国特許第3,725,067号に記載されたピラゾロ〔5,1-c〕〔1,2,4〕トリアゾール類、リサーチ・ディスクロージャー24220(1984年6月)および特開昭60-33552号に記載のピラゾロテトラゾール類およびリサーチ・ディスクロージャー24230(1984年6月)および特開昭60-43659号に記載のピラゾロピラゾール類が挙げられる。発色色素のイエロー調吸収の少なさおよび光堅牢性の点で米国特許第4,500,630号に記載のイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール類は好ましく、米国特許第4,540,654号に記載のピラゾロ〔1,5-b〕〔1,2,4〕トリアゾールは特に好ましい。

本発明に使用できるシアンカブラーとしては、オイルプロテクト型のナフトール系およびフェノール系の

カブラーがあり、米国特許第2,474,293号に記載のナフトール系カブラー、好ましくは米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号および同第4,296,200号に記載された酸素原子離脱型の二当量ナフトール系カブラーが代表例として挙げられる。またフェノール系カブラーの具体例は、米国特許第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号などに記載されている。濃度および温度に対し堅牢なシアンカブラーは、本発明で好ましく使用され、その典型例を挙げると、米国特許第3,772,002号に記載されたフェノール核のメター位にエチル基以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカブラー、米国特許第2,772,162号、同第3,758,308号、同第4,126,396号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号および欧州特許第121,365号などに記載さ

れた2,5-ジアシルアミノ置換フェノール系カブラーおよび米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,451,559号および同第4,427,767号などに記載された2-位にフェニルウレイド基を有しかつ5-位にアシルアミノ基を有するフェノール系カブラーなどである。特開昭59-93605、同59-264277および同59-268135に記載されたナフトールの5-位にスルホンアミド基、アミド基などが置換したシアンカブラーもまた発色画像の堅牢性に優れており、本発明で好ましく使用できる。

マゼンタおよびシアンカブラーから発生する色素が有する短波長域の不要吸収を補正するために、撮影用のカラーネガ感材にはカラードカブラーを併用することが好ましい。米国特許第4,163,670号および特公昭57-39413号などに記載のイエロー着色マゼンタカブラーまたは米国特許第4,004,929号、同第4,138,258号および英国特許第1,146,368号

などに記載のマゼンタ着色シアンカブラーなどが典型例として挙げられる。

発色色素が適度に拡散性を有するカブラーを併用して粒状性を改良することができる。このようなばけカブラーは、米国特許第4,366,237号および英国特許第2,125,570号にマゼンタカブラーの具体例が、また欧州特許第96,570号および西独出願公開第3,234,533号にはイエロー、マゼンタもしくはシアンカブラーの具体例が記載されている。

色素形成カブラーおよび上記の特殊カブラーは、二量体以上の重合体を形成してもよい。ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米国特許第3,451,820号および同第4,080,211号に記載されている。ポリマー化マゼンタカブラーの具体例は、英国特許第2,102,173号、米国特許第4,367,282号、特開昭60-75041、および同60-113596に記載されている。

本発明で使用する各種のカブラーは、感光材料



に必要とされる特性を満たすために、感光層の同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なつた2層以上に添加することも、もちろん差支えない。

本発明の化合物はカブラーと併用し、カブラーと同一乳剤層に添加できるし、あるいは独立の乳分化散物として中間層等の写真補助層に添加することができる。

本発明の化合物は、カラー感光材料における青感層中のイエローカブラー、緑感層中のマゼンタカブラーあるいは赤感層中のシアンカブラーといった各感光層中のカブラーに対し、それぞれ0.1~50モル%、好ましくは0.3~15モル%用いるのがよい。また、添加する層のハロゲン化銀1モルに対して $1 \times 10^{-3}$ モル~ $8 \times 10^{-2}$ モル、特に $1 \times 10^{-4}$ モル~ $5 \times 10^{-2}$ モル用いるのが好ましい。

(4) 本発明の一般式(1)の化合物は、塩化銀を0~50モル%含有し、沃化銀を15モル%までの量含有する沃臭化銀または塩沃臭化銀乳剤の層

を支持体の片面または両面に有する黑白写真感光材料、特にXレイ感光材料の粒状性及び階調の調節等の写真特性を改良するのに有効である。この場合、その使用量はハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-3}$ モル~ $1 \times 10^{-1}$ モル、特に $1 \times 10^{-3}$ モル~ $5 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。

本発明の一般式(1)の化合物は、その他、電子線用、高解像力用黑白、拡散転写用黑白、カラーXレイ用、拡散転写カラー用等の種々の用途の写真感光材料に適用できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料を通常の湿式法で写真処理するには、公知の方法のいずれも用いることができる。処理液には公知のものを用いることができる。処理温度は普通18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃をこえる温度としてもよい。目的に応じ銀画像を形成する現像処理(黑白写真処理)あるいは、色素像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれも適用できる。

これらについてはジェームス(James)著「ザ・

セオリー・オブ・フोटोगラフイツク・プロセス(The Theory of the Photographic Process)」第4版P291~P436、リサーチ・ディスクロージャー誌1978年12月号P28~P30(RD17643)に詳細に記載されている。

黑白現像後の定着液としては一般に用いられる組成のものを用いることができる。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩のほか、定着剤としての効果が知られている有機硫黄化合物を用いることができる。定着液には硬膜剤として水溶性アルミニウム塩を含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常、漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし、個別に行なわれてもよい。漂白剤としては鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)など多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物などが用いられる。たとえばフェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(III)またはコバルト(III)の有機錯塩、たとえばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミ

ミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウムおよびエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3,042,520号、同3,241,966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8836号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

特にPUCとして拡散性の色素を導入した本発明の一般式(1)の化合物は、例えば特開昭58-149046号、同59-154445号、同59-165054号、同59-180548号、

同59-218443号、同60-133449号、米国特許第4,503,137号、同第4,474,867号、同第4,483,914号、同第4,455,363号、同第4,500,626号、特願昭60-79709号等に記載されている熱現像により可動性の色素を形成させ、これを色素固定層に移動させるハロゲン化銀を利用した熱現像感光材料好ましく使用される。

熱現像感光材料に応用する場合、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。この場合、感光性ハロゲン化銀と有機金属塩とは接触状態もしくは接近した距離にあることが必要である。

このような有機金属塩の中、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。

上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、特願昭59-228551号の37頁～39頁、米国特許4,500,626号第52個～第53個等に記載の化合物がある。また特願昭58-221535号記載のフェ

2当量カプラーも好ましい。これらのカプラーの具体例はジェームス著「ザ セオリー オブ ザ フォトグラフィック プロセス」第4版(T. H. James "The Theory of the Photographic Process") 291～343頁、および354～361頁、特開昭58-123533号、同58-149046号、同58-149047号、同59-111148号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2950号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号等に詳しく記載されている。

また、有機銀塩と色素を結合した色素銀化合物も色素供与性物質の例を挙げることができる。色素銀化合物の具体例はリサーチ・ディスクロージャー誌1978年5月号、54～58頁(RD-16966)等に記載されている。

また、熱現像銀色素漂白法に用いられるアゾ色素も色素供与性物質の例に挙げることができる。

ニルプロビオール酸銀などのアルキニル基を有するカルボン酸の銀塩も有用である。

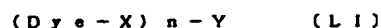
以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり、0.01ないし10モル、好ましくは0.01ないし1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で50mgないし10g/m<sup>2</sup>が適当である。

熱現像感光材料の画像形成物質はPUGとして色素を有する本発明の一般式(1)の化合物であつてもよいが、PUGが色素以外の写真有用基である一般式(1)の化合物を用いる場合には、銀であつても、また高温状態下で感光性ハロゲン化銀が銀に還元される際、この反応に対応して、あるいは逆対応して可動性色素を生成するか、あるいは放出する化合物、すなわち色素供与性物質を含むこともできる。

本発明に使用することのできる色素供与性物質の例として、まず、前記のカプラーを挙げることができる。また、耐拡散基を離脱基に持ち、現像薬の酸化体との反応により拡散性色素を生成する

アゾ色素の具体例および漂白の方法は米国特許第4,235,957号、リサーチ・ディスクロージャー誌、1976年4月号、30～32頁(RD-14433)等に記載されている。また、米国特許第3,985,565号、同4,022,617号等に記載されているロイコ色素も色素供与性物質の例に挙げることができる。

また、別の色素供与性物質の例として、画像状に拡散性色素を放出乃至拡散する機能を持つ化合物を挙げることができる。この型の化合物は次の一般式(L1)で表わすことができる。



Dyeは色素基、一時的に短波化された色素基または色素前駆体基を表わし、Xは単なる結合または連結基を表わし、Yは画像状に潜像を有する感光性銀塩に対応または逆対応して

(Dye-X)<sub>n</sub>-Yで表わされる化合物の拡散性に差を生じさせるか、または、Dyeを放

出し、放出されたDyeと(Dye-X)n-Yとの間に拡散性において差を生じさせるような性質を有する基を變わし、nは1または2を變わし、nが2の時、2つのDye-Xは同一でも異なつていてもよい。

一般式(1)で表わされる色素供与性物質の具体例としては、例えば、ハイドロキノン系現像薬と色素成分を連結した色素現像薬が、米国特許第3,134,764号、同第3,362,819号、同第3,597,200号、同第3,544,545号、同第3,482,972号等に記載されている。また、分子内求核置換反応により拡散性色素を放出させる物質が、特開昭51-63,618号等に、イソオキサゾロン環の分子内巻き換え反応により拡散性色素を放出させる物質が、特開昭49-111,628号等に記載されている。これらの方式はいずれも現像の起こらなかった部分で拡散性色素が放出または拡散する方式であり、現像の起こったところでは色素は放出も拡散もしない。

例えば、米国特許第3,928,312号、同第4,053,312号、同第4,055,428号、同第4,336,322号、特開昭59-65839号、同59-69839号、同53-3819号、同51-104,343号、リサーチ・デイスクリージャー誌17465号、米国特許第3,725,062号、同第3,728,113号、同第3,443,939号、特開昭58-116,537号、同57-179840号、米国特許第4,500,626号等に記載されている色素供与性物質である。

本発明に用いる色素供与性物質の具体例としては前述の米国特許第4,500,626号の第2.2欄～第4.4欄に記載の化合物を挙げることができるが、なかでも前記米国特許に記載の化合物(1)～(3)、(4)～(8)、(9)～(14)、(28)～(30)、(33)～(35)、(38)～(40)、(42)～(64)が好ましい。また特開昭59-2468号の80～87頁に記載の化合物も有用である。

上記の色素供与性化合物および以下に述べる画

また、別の方式としては、色素放出性化合物を色素放出能力のない酸化物型にして還元剤もしくはその前駆体と共存させ、現像後、酸化されずに残った還元剤により還元して拡散性色素を放出させる方式も考案されており、そこに用いられる色素供与性物質の具体例が、特開昭53-110,827号、同54-130,927号、同56-164,342号、同53-35,533号に記載されている。

一方、現像の起こった部分で拡散性色素を放出させる物質として、拡散性色素を離脱基に持つカブラーと現像薬の酸化体との反応により拡散性色素を放出させる物質が、英国特許第1,330,524号、特公昭48-39,165号、英国特許第3,443,940号等に記載されている。

また、これらのカラー現像薬を用いる方式では現像薬の酸化分解物による画像の汚染が深刻な問題となるためこの問題を改良する目的で、現像薬を必要としない、それ自身が還元性を持つ色素放出性化合物も考案されている。その代表例はたと

像形成促進剤などの疏水性添加剤は米国特許第2,322,027号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、特開昭59-83154号、同59-178451号、同59-178452号、同59-178453号、同59-178454号、同59-178455号、同59-178457号などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50℃～160℃の低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。

高沸点有機溶媒の量は用いられる色素供与性物質1gに対して10g以下、好ましくは5g以下である。

また特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用できる。

水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にハイnder中に微粒子にして分散含有させることができる。

疏水性物質を親水性コロイドに分散する際には、

種々の界面活性剤を用いることができ、それらの界面活性剤としては特開昭59-157636号の第(37)～(38)頁に界面活性剤として挙げたものを使うことができる。

本発明において熱現像感光材料には画像形成促進剤を用いることができる。画像形成促進剤には銀塩酸化剤と還元剤との酸化還元反応の促進、色素供与性物質からの色素の生成または色素の分解あるいは拡散性色素の放出等の反応の促進および、感光材料層から色素固定層への色素の移動の促進等の機能があり、物理化学的な機能からは塩基または塩基ブレイカー、求核性化合物、高沸点有機溶媒(オイル)、熱溶剤、界面活性剤、銀または銀イオンと相互作用を持つ化合物等に分類される。ただし、これらの物質群は一般に複合機能を有しており、上記の促進効果のいくつかを合せ持つのが常である。これらの詳細については特開昭59-213978号の67～71頁に記載されている。上記の画像形成促進剤の他に塩基を発生させる方法が各種あり、その方法に使用される化

合物はいずれも塩基ブレイカーとして有用である。例えば、特開昭60-169585号に記載されている難溶性金属化合物およびこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと鎖形成反応しうる化合物(鎖形成化合物という)の混合により塩基を発生させる方法や、特開昭60-74702号に記載されている電解により塩基を発生させる方法などがある。

特に前者の方法は効果的である。難溶性金属化合物としては亜鉛、アルミニウム、カルシウム、バリウムなどの炭酸塩、水酸化物、酸化物等が挙げられる。また、鎖形成化合物については、例えばエー・イー・マーテル、アール・エム・スミス(A. E. Martell, R. M. Smith)共著、「クリティカル・スタビリティ・コンスタント(Critical Stability Constants)」、第4巻と第5巻、プレナム・プレス(Plenum Press)に詳説されている。具体的にはアミノカルボン酸類、イミジノ酢酸類、ピリジルカルボン酸類、アミノリン酸類、カルボン酸類(モノ、ジ、トリ、

テトラカルボン酸類およびフオスフォノ、ヒドロキシ、オキソ、エステル、アミド、アルコキシ、メルカプト、アルキルチオ、フオスフィノなどの置換基を持つ化合物)、ヒドロキサム酸類、ポリアクリレート類、ポリリン酸類などのアルカリ金属、グアニジン類、アミジン類もしくは4級アンモニウム塩等との塩が挙げられる。

この難溶性金属化合物と鎖形成化合物は、感光材料と色素固定材料に別々に添加するのが有利である。

本発明においては、熱現像時の処理温度および処理時間の変動に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を用いることができる。

ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸ブレイカー、加熱により共存する塩基と置換反応を起す親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、ノ

ルカプト化合物およびその前駆体等が挙げられる(例えば特開昭58-216928号、同59-48305号、同59-85834号または同59-85836号、に記載の化合物など)。

また加熱によりメルカプト化合物を放出する化合物も有用であり、例えば特開昭59-190173号、同59-268926号、同59-246468号、同60-26038号、同60-22602号、同60-26039号、同60-24665号、同60-29892号、同59-176350号、に記載の化合物がある。

また本発明においては熱現像感光材料に現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的化合物については米国特許第4,500,626号の第51～52欄に記載されている。

本発明においては種々のカブリ防止剤を使用することができる。カブリ防止剤としては、アゾール類、特開昭59-168442号記載の窒素を含むカルボン酸類およびリン酸類、あるいは特開

昭59-111636号記載のメルカプト化合物およびその金属塩、特願昭60-228267号に記載されているアセチレン化合物類などが用いられる。

本発明においては、熱現像感光材料に必要な応じて画像調色剤を含有することができる。有効な調色剤の具体例については特願昭59-268926号92～93頁に記載の化合物がある。

本発明の熱現像感光材料および場合によつて用いられる色素固定材料に使用される支持体は、処理温度に耐えることのできるものである。一般的な支持体としては、ガラス、紙、重合体フィルム、金属およびその類似体がいられるばかりでなく、特願昭59-268926号明細書の95頁～96頁に支持体として挙げられているものが使用できる。

本発明に用いられる熱現像感光材料は、必要に応じて、熱現像感光材料として知られている各種添加剤や、感光層以外の層、例えば静電防止層、導電層、保護層、中間層、A H層、剥離層、マツ

ト層等を含有することのできる。各種添加剤としては、リサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月号の9頁ないし15頁(RD17029)、特願昭59-209563号などに記載されている添加剤、例えば可塑剤、鮮鋭度改良用染料、A H染料、増感色素、マツト剤、界面活性剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、スベリ防止剤、酸化防止剤、退色防止剤等の添加剤がある。

特に、保護層には、接着防止のために有機、無機のマツト剤を含ませるのが通常である。また、この保護層には媒染剤、UV吸収剤を含ませてもよい。保護層および中間層はそれぞれ2層以上から構成されていてもよい。

また中間層には、退色防止や混色防止のための還元剤、UV吸収剤、TiO<sub>2</sub>などの白色顔料を含ませてもよい。白色顔料は感度を上昇させる目的で中間層のみならず乳剤層に添加してもよい。

本発明の写真要素は、加熱現像により色素を形成または放出する感光要素と必要に応じて、色素を固定する色素固定要素から構成される。

特に色素の拡散転写により画像を形成するシステムにおいては感光要素と色素固定要素が必須であり、代表的な形態として、感光要素と色素固定要素とが2つの支持体上に別個に塗設される形態と同一の支持体上に塗設される形態とに大別される。

感光要素と色素固定要素相互の関係、支持体との関係、白色反射層との関係は特願昭59-268926号明細書の58～59頁や米国特許4,500,626号の第57欄に記載の関係が本願にも適用できる。

感光要素と色素固定要素とが同一の支持体に塗設される形態の代表的なものは、転写画像の形成後、感光要素を色素固定要素から剥離する必要のない形態である。この場合には、透明または不透明の支持体上に感光層、色素固定層と白色反射層とが積層される。好ましい態様としては、例えば、透明支持体/感光層/白色反射層/色素固定層、透明支持体/色素固定層/白色反射層/感光層などを挙げることができる。

感光要素と色素固定要素とが同一の支持体上に塗設される別の代表的態様には、例えば特開昭56-67840号、カナダ特許第674,082号、米国特許第3,730,718号に記載されているように、感光要素の一部または全部を色素固定要素から剥離する形態があり、適当な位置に剥離層が塗設されているものを挙げることができる。

感光要素または色素固定要素は、加熱現像もしくは色素の拡散転写のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であつてもよい。

この場合の透明または不透明の発熱要素は、抵抗発熱体として従来公知の技術を利用して作ることができる。

抵抗発熱体としては、半導性を示す無機材料の薄膜を利用する方法と導電性微粒子をバインダーに分散した有機物薄膜を利用する方法とがある。これらの方法に利用できる材料は、特願昭59-151815号明細書等に記載のものを利用できる。

本発明に用いられる色素固定要素は媒染剤を含む層を少なくとも1層有しており、色素固定層が表面に位置する場合、必要に応じて、さらに保護層を設けることができる。

色素固定要素の層構成、バインダー、添加剤、媒染剤如加層の設置位置などは特願昭59-268926号明細書の62頁9行～63頁18行の記載およびそこに引用された特許明細書に記載のものが本願にも適用できる。

本発明に用いられる色素固定要素は前記の層の他に必要に応じて剥離層、マツト剤層、カール防止層などの補助層を設けることができる。

上記層の1つまたは複数の層には、色素移動を促進するための塩基および/または塩基ブレイカー、親水性熱溶剤、色素の退色を防ぐための退色防止剤、UV吸収剤、スベリ剤、マツト剤、酸化防止剤、寸度安定性を増加させるための分散状ビニル化合物、蛍光増白剤等を含ませてもよい。これらの添加剤の具体例は特願昭59-209563号の101頁～120頁に記載されている。

光の光源としては、可視光をも含む輻射線を用いることができ、例えば特願昭59-268926号の100頁や米国特許4,500626号の第56個に記載の光源を用いることができる。

熱現像工程での加熱温度は、約50℃～約25℃で現像可能であるが、特に約80℃～約18℃が有用であり、転写工程での加熱温度は、熱現像工程における温度から室温の範囲で転写可能であるが、特に50℃以上で熱現像工程における温度よりも約10℃低い温度までがより好ましい。現像および/または転写工程における加熱手段としては、熱板、アイロン、熱ローラー、カーボンやチタンホワイトなどを利用した発熱体等を用いることができる。

また、特開昭59-218443号、特願昭60-79709号等に詳述されるように、少量の水などの溶媒の存在下で加熱した現像と転写を同時または連続して行う方法も有用である。この方法においては、前述の画像形成促進剤は色素固定材料、感光材料のいずれかまたは両者にあらかじ

上記層中のバインダーは親水性のものが好ましく、透明か、半透明の親水性コロイドが代表的である。具体例には前記の感光材料の所で挙げたバインダーが用いられる。

本発明における画像受像層としては、熱現像カラー感光材料に使用する色素固定層があり、通常使用される媒染剤の中から任意に選ぶことができるが、それらの中でも特にポリマー媒染剤が好ましい。ここでポリマー媒染剤とは、三級アミノ基を含むポリマー、含窒素複素環部分を有するポリマー、およびこれらの4級カチオン基を含むポリマー等である。

この具体例については特願昭59-268926号98～100頁や米国特許4,500626号の第57～60個に記載されている。

本発明においては熱現像感光層、保護層、中間層、下塗層、バック層その他の層の塗布法は米国特許4,500626号の第55～56個に記載の方法が適用できる。

熱現像感光材料へ画像を記録するための画像露

め含ませておいてもよいし、外部から供給する形態をとつてもよい。

上記の現像および転写を同時または連続して行う方式においては、加熱温度は50℃以上で溶媒の沸点以下が好ましい、例えば溶媒が水の場合は50℃以上100℃以下が望ましい。

また、可動性色素の色素固定層への移動のために溶媒を用いてもよい。

現像の促進および/または可動性色素の色素固定層への移動のために用いる溶媒の例としては、水または無機のアルカリ金属塩や有機の塩基を含む塩基性の水溶液（これらの塩基としては画像形成促進剤の項に記載したものが用いられる）を挙げることができる。また、低沸点溶媒、または低沸点溶媒と水もしくは塩基性の水溶液との混合溶液なども使用することができる。また界面活性剤、カブリ防止剤、難溶性金属塩と錯形成化合物等を溶媒中に含ませてもよい。

これらの溶媒は、色素固定材料または感光材料およびその両者に付与する方法で用いることがで

きる。その使用量は全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量以下（特に全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量から全塗布膜の重量を差引いた量以下）という少量でよい。

溶媒（例えば水）は熱現像感光材料の感光層と色素固定材料の色素固定層との間に付与することによつて画像の形成および／または色素の移動を促進するものであるが、あらかじめ感光層もしくは色素固定材料またはその両者に内蔵させて用いることもできる。

感光層または色素固定層に溶媒を付与する方法としては、例えば、特願昭59-268926号の101頁9行～102頁4行に記載の方法がある。

また色素移動を促進するために、常温では固体であり高温では溶解する親水性熱溶剤を感光材料または色素固定材料に内蔵させる方式も採用できる。親水性熱溶媒は感光材料、色素固定材料のいずれに内蔵させてもよく、両方に内蔵させてもよい。また内蔵させる層も乳剤層、中間層、保護層、

色素固定層いずれでもよいが、色素固定層および／またはその隣接層に内蔵させるのが好ましい。

親水性熱溶剤の例としては、尿素類、ピリジン類、アミド類、スルホンアミド類、イミド類、アルニール類、オキシム類その他の複素環類がある。

転写工程における加熱手段は、特願昭59-268926号の102頁14行～103頁11行に記載の手段がある。また、色素固定材料に、グラフアイト、カーボンブラック、金属等の導電性材料の層を重ねて施しておき、この導電性層に電流を通じ、直接的に加熱するようにしてもよい。

熱現像感光材料と色素固定材料とを重ね合わせ、密着させる時の圧力条件や圧力を加える方法は特願昭59-268926号の103頁～104頁に記載の方法が適用できる。

本発明の化合物はまた室温付近で処理液を使用液を使用して現像するいわゆるカラー拡散転写用のハロゲン化銀写真感光材料に用いることができる。このカラー拡散転写法については例えばベルギー特許757,959号に記載がある。このカ

ラー拡散転写法に使用しうる色素供与性物質としては、PUGとして拡散性色素を持つ本発明の一般式(1)で表わされる化合物も使用できるし、その他に下記一般式(V)の化合物も使用できる。



ここでDは色素部分（またはその前駆体部分）を表わし、Yは現像の結果として色素供与性物質(V)の拡散性が変化する機能を持った基質を表わす。

ここで「拡散性が変化する」とは、(1)色素供与性物質(V)が本来、非拡散性であり、これが拡散性に变化するか、または拡散性の色素が放出される事、あるいは(2)本来拡散性の色素供与性物質(V)が非拡散性に变化することを意味している。また、この変化はYの性質によりYが酸化されて起こる場合と還元されて起こる場合がある。

Yの酸化によつて「拡散性が変化する」例としてはまず、p-スルホンアミドナフトール類（p-スルホンアミドフェノール類も含む：特開昭48-33,826号、同53-50,736号、

欧州特許第76,492号に具体例の記載あり）、o-スルホンアミドフェノール類（o-スルホンアミドナフトール類も含む：特開昭51-113,624号、同56-12642号、同56-16130号、同56-16131号、同57-4043号、同57-650号、U.S. 4,053,312号、欧州特許第76,492号に具体例の記載あり）、ヒドロキシスルホンアミド複素環類（特開昭51-104,343号、欧州特許第76,492号に具体例の記載あり）、3-スルホンアミドインドール類（特開昭51-104,343号、同53-46,730号、同54-130,122号、同57-850,55号、欧州特許第76,492号に具体例の記載あり）、α-スルホンアミドケトン類（特開昭53-3819号、同54-48,534号、欧州特許第76,492号に具体例の記載あり）等のいわゆる色素放出レドックス基質を挙げることができる。

別の例としてはYが被酸化後、分子内求核攻撃によつて色素を放出する型として特開昭57-2

0. 735号、特開昭57-177148号な記載の分子内アシスト型基質が挙げられる。

また別の例としては、塩基性条件下では分子内閉環反応により色素を放出するが、Yが酸化されると色素放出を実質的に起こさなくなる基質を挙げることができる(特開昭51-63, 618号に具体例の記載がある)。さらにこれの変型として求核試薬によりイソオキサゾロン環が環巻き換えを起こして色素を放出する基質も有用である(特開昭49-111, 628号、同52-4819号に具体例の記載あり)。

また別の例としては、塩基性条件下では酸性プロトンの解離により色素部分が離脱するが、Yが酸化されると実質的に色素放出しなくなる基質を挙げることができる(特開昭53-69, 033号、同54-130927号に具体例の記載あり)。

一方、Yが還元されることによつて拡散性が変化する例としては、特開昭53-110, 827号に記載されているニトロ化合物：特開昭53-110, 827号、U.S. 4, 356, 249号、

同4, 358, 525号に記載されているキノン化合物を挙げることができる。これらは現像過程で消費されないで残存している還元剤(エレクトロン・ドナーと称する)により還元され、その結果生じた求核基の分子内攻撃により色素を放出するものである。この変型として、還元体の酸性プロトンが解離することにより色素部分が離脱するキノン型基質も有用である(特開昭54-130, 927号、同56-164, 342号に具体例の記載あり)。

上記の還元により拡散性が変化する基質を使用する場合には、露光されたハロゲン化銀と色素供与性物質との間を仲介する適当な還元剤(エレクトロン・ドナー)を用いることが必須であり、その具体例は上記の公知資料に記載されている。また、基質Y中にエレクトロン・ドナーが共存する基質(LDA化合物と称する)も有用である。

上記の色素供与性物質は、湿式現像により感光材料中に、露光に対応した可動性の色素の像状分布を形成するものであり、これらの画像形成を色

素固定材料にうつして(いわゆる拡散転写)可視化する。

カラー拡散転写用の写真要素についてさらに詳しく以下に説明する。

カラー拡散転写用の写真要素は、感光材料(感光要素)と色素固定材料(受像要素)とが組み合わさつたフィルム・ユニットであることが好ましい。

フィルム・ユニットの代表的な形態は、一つの透明な支持体上に上記の受像要素と感光要素とが積層されており、転写画像の完成後、感光要素を受像要素から剥離する必要のない形態である。更に具体的に述べると、受像要素は少なくとも一層の媒染層からなり、又感光要素の好ましい態様に於いては青感性乳剤層、緑感性乳剤層及び赤感性乳剤層の組合せ、又は緑感性乳剤層、赤感性乳剤層及び赤外光感光性乳剤層の組合せ、或いは青感性乳剤層、赤感性乳剤層及び赤外光感光性乳剤層の組合せと、前記の各乳剤層にイエロー色素供与性物質、マゼンタ色素供与性物質及びシアン色素

供与性物質がそれぞれ組合わされて構成される

(ここで「赤外光感光性乳剤層とは700nm以上、特に740nm以上の光に対して感光性を持つ乳剤層をいう)。そして、該媒染層と感光層或いは色素供与性物質含有層の間には、透明支持体を通して転写画像が觀賞できるように、酸化チタン等の固体顔料を含む白色反射層が設けられる。明所で現像処理を完成できるようにするために白色反射層と感光層の間に更に遮光層を設けてもよい。又、所望により感光要素の全部又は一部を受像要素から剥離できるようにするために適当な位置に剥離層を設けてもよい(このような態様は例えば特開昭56-67840号やカナダ特許674, 082号に記載されている)。

また、別の剥離不要の形態では、一つの透明支持体上に前記の感光要素が塗設され、その上に白色反射層が塗設され、更にその上に受像層が積層される。同一支持体上に受像要素と白色反射層と剥離層と感光要素とが積層されており、感光要素を受像要素から意図的に剥離する態様については、



米国特許3,730,718号に記載されている。他方、二つの支持体上にそれぞれ感光要素と受像要素が別個に塗設される代表的な形態には大別して二つあり、一つは剥離型であり、他は剥離不要型である。これらについて詳しく説明すると、剥離型フィルム・ユニットの好ましい態様では、支持体の裏面に光反射層を有しそしてその表面には少なくとも一層の受像層が塗設されている。又感光要素は遮光層を有する支持体上に塗設されていて、露光終了前は感光層塗布面と媒染層塗布面は向き合っていないが露光終了後（例えば現像処理中）は感光層塗布面がひっくり返つて受像層塗布面と重なり合うように工夫されている。媒染層で転写画像が完成した後は速やかに感光要素が受像要素から剥離される。

また、剥離不要型フィルム・ユニットの好ましい態様では、透明支持体上に少なくとも一層の媒染層が塗設されており、又透明又は遮光層を有する支持体上に感光要素が塗設されていて、感光層塗布面と媒染層塗布面とが向き合つて重ね合わさ

れている。

以上述べたカラー拡散転写方式の写真要素には更にアルカリ性処理液を含有する、圧力で破裂可能な容器（処理要素）が組合わされていてもよい。なかでも一つの支持体上に受像要素と感光要素が積層された剥離不要型フィルム・ユニットではこの処理要素は感光要素とこの上に重ねられるカバーシートの間に配置されるのが好ましい。又、二つの支持体上にそれぞれ感光要素と受像要素が別個に塗設された形態では、遅くとも現像処理時に処理要素が感光要素と受像要素の間に配置されるのが好ましい。処理要素には、フィルム・ユニットの形態に応じて遮光層（カーボン・ブラックやpHによつて色が変わる染料等）及び／又は白色顔料（酸化チタン等）を含むのが好ましい。更にカラー拡散転写方式のフィルム・ユニットでは、中和層と中和タイミング層の組合せからなる中和タイミング機構がカバーシート中、又は受像要素中、或いは感光要素中に組込まれているものが好ましい。

#### （実施例）

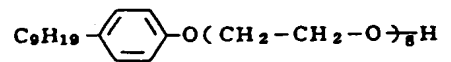
以下、本発明を実施例に基づき、更に具体的に説明するが本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。

#### 実施例1

透明なポリエチレンテレフタレート支持体上に下記の層（I）及び（II）を順次塗布し、試験要素を調製した。

- 層（I）
- a) 本発明の化合物12（被還元性色素供与物質）（0.27ミリモル/ $m^2$ ）とトリクレシルフォスフェート（0.49/ $m^2$ ）のセラチン分散物
  - b) 1-フェニル-4-メチル-4-ステアロイルオキシメチル-3-ピラゾリドン（0.52ミリモル/ $m^2$ ）とトリクレシルフォスフェート（0.29/ $m^2$ ）のセラチン分散物
  - c) グアニジントリクロロ酢酸（0.229/ $m^2$ ）

d) 次に示す化合物（0.19/ $m^2$ ）



上記のa)～d)を含み、セラチン（上記a)とb)の分散物中のセラチンも含めて1.29/ $m^2$ ）を含む色材層

- 層（II）
- a) グアニジントリクロロ酢酸（0.379/ $m^2$ ）とセラチン（19/ $m^2$ ）を含む保護層

これを試験要素101とし、同様にして層（I）の色素供与物質12を本文中記載の化合物15、18、3、6、9、39、42、45に置き換えた試験要素102～109を調製した。

次に色素固定層を有する受像シートの形成方法について述べる。

ポリ（アクリル酸メチル-コ-N,N,N-トリメチル-N-ビニルベンジルアンモニウムクロライド）（アクリル酸メチルとビニルベンジルアンモニウムクロライドの比率は1:1）109を

表 - 1

試験要素	例化合物	T 50 % (sec)	最高到達濃度 (反射)
101	12	16	1.78 (イエロー)
102	15	14	1.83 (マゼンタ)
103	18	18	1.77 (シアン)
104	3	23	1.26 (イエロー)
105	6	25	1.35 (マゼンタ)
106	9	24	1.40 (シアン)
107	39	9	1.91 (イエロー)
108	42	14	1.80 (マゼンタ)
109	45	12	1.88 (シアン)

200 mlの水に溶解し、10%石灰処理セラチン100gと均一に混合した。この混合液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に20μmのウェット膜厚に均一に塗布し、受像シートとした。

上記101～109の要素を140℃に加熱したヒートブロック上で所定時間加熱した後、水を8 ml/m<sup>2</sup> 供給した受像シートと塗布面が向き合うように密着させ90℃で20秒間加熱により色素転写を行なった後受像シートを剥し取った。第一段階の加熱により被還元性色素放出化合物が電子供与体により還元され、色素が離脱し、高い転写色素濃度が得られた。

表-1には、色素供与物質の半分が色素を離脱するに要する加熱時間(T 50%)を最高到達濃度(反射)とともに示した。

本発明になる色素供与化合物は十分短い時間内に色素を放出し得ること、また置換基構造により放出速度が容易にコントロールできるという特徴をもっていることがわかる。

#### 実施例2

透明なポリエチレンテレフタレート支持体上に下記の層を順次塗布し、感光要素201を調製し

た。

層(I) a) 感光性ヨウ素化銀乳剤(0.36

9 Ag/m<sup>2</sup>)

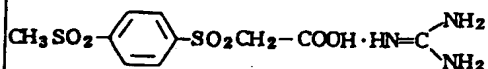
b) ベンゾトリアゾール銀乳剤(0.

189 Ag/m<sup>2</sup>)

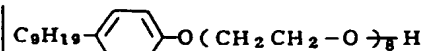
c) 本発明による化合物12(0.27ミリモル/m<sup>2</sup>)とトリクレジルフォスフエート(19/m<sup>2</sup>)のセラチン分散物

d) 1-フェニル-4-メチル-4-スラロイルオキシメチル-3-ピラゾリドン(0.27mmol)とトリクレジルフォスフエート(0.29/m<sup>2</sup>)のセラチン分散物

e) 下記構造の塩基プレカーサー(0.449/m<sup>2</sup>)



f) 下記構造の化合物(0.19/m<sup>2</sup>)



上記のa)～f)及びセラチン(上記a)～d)に含まれるセラチンも含めて1.29/m<sup>2</sup>)を含む感光層

層(II) a) 上記塩基プレカーサー(0.749/m<sup>2</sup>)及びセラチン(19/m<sup>2</sup>)を含む保護層

同様にして層(I)の化合物12を化合物15、18、3、6あるいは39と置き換えた感光要素202～206も調製した。これらの試験要素を露光後140℃に加熱した熱板上で30秒間均一に加熱した。次いで、実施例1と同じ受像シートに水を8 ml/m<sup>2</sup> 供給した後上記要素と密着させ90℃で20秒間加熱した後、受像シートを剥し取ったところ、ポジの色像が得られた。

センチメートルにより得られた写真性能を表-2に示した。

表 - 2

	化合物	最高濃度 (反射)	最少濃度
201	12	1.73	0.28
202	15	1.76	0.31
203	18	1.68	0.25
204	3	1.03	0.20
205	6	1.10	0.18
206	39	2.10	0.68

## 実施例3

透明なポリエチレンテレフタレート支持体上に  
下記の層を順次塗布し、感光要素を調製した。

赤感層：下記成分a)～e)より成る感光層

- a) 赤感性の感光性ヨウ臭化銀乳剤 (0.369 Ag/m<sup>2</sup>)
- b) ベンゾトリアゾール銀乳剤 (0.189 Ag/m<sup>2</sup>)
- c) 本発明により化合物18 (0.27ミ  
リモル/m<sup>2</sup>)、電子供与体化合物S-4

で20秒間加熱した後、受像シートを剥し取つた。  
センシトメトリーにより得られた写真特性を表  
-3に示した。

表-3

	最高濃度	最低濃度
B	1.95	0.20
G	1.98	0.24
R	2.00	0.23

最高濃度の高い、かつ最低濃度の低い、良好な  
ポジ画像が得られることがわかる。

## 実施例4

透明なポリエチレンテレフタレート支持体上に  
下記の層を順次塗布し感光要素を調製した。

- (I) a) コポリ[スチレン-N-ビニルベン  
ジル-N, N, N-トリヘキシルアン  
モニウム] (4.09/m<sup>2</sup>)
  - b) セラチン (4.09/m<sup>2</sup>)
- を含む色素受像層

7 (化合物15の1.2等量) 及びトリ  
クレシルフォスフェート (0.379/  
m<sup>2</sup>) のセラチン分散物

d) 1-フェニル-4-メチル-4-ヒド  
ロキシメチル-3-ピラゾリドン (0.  
32ミリモル/m<sup>2</sup>)

e) セラチン (上記a)～c) のセラチンも  
含めて1.249/m<sup>2</sup>)

中間層：2,5-ジ (tert-ペンタデシル) ヒ  
ドロキノン (0.819/m<sup>2</sup>)、ポリ酢酸  
ビニル (0.799/m<sup>2</sup>) 及びセラチン  
(0.389/m<sup>2</sup>) より成る層

緑感層：a) が緑感性乳剤であり、c) が化合物1  
5である以外は赤感層と同じ感光層

中間層：上記中間層に同じ

青感層：a) が青感性乳剤であり、c) が化合物1  
2である以外は赤感層と同じ感光層

保護層：セラチン0.49/m<sup>2</sup>を含む層

上記感光要素を露光後、1M-K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液に  
浸した実施例1の受像シートと重ね合わせ95℃

(II) a) 二酸化チタン (2.29/m<sup>2</sup>)  
b) セラチン (2.29/m<sup>2</sup>)  
を含む白色反射層

(III) a) カーボンブラック (2.79/m<sup>2</sup>)  
b) セラチン (2.79/m<sup>2</sup>)  
を含む不透明層

(IV) a) 本発明によるシアン色素供与化合物  
45 (0.33ミリモル/m<sup>2</sup>) と化  
合物S-10 (0.4ミリモル/m<sup>2</sup>)  
のセラチン分散物  
b) セラチン (上記a) のセラチンも含め  
て1.19/m<sup>2</sup>)

を含むシアン色素供与層

(V) a) 赤感性ヨウ臭化銀乳剤 (0.59  
Ag/m<sup>2</sup>)  
b) セラチン (上記a) のセラチンも含め  
て1.19/m<sup>2</sup>)

を含む赤感層

(VI) a) 2,5-ジ (tert-ペンタデシル) ハ  
イドロキノン (0.829/m<sup>2</sup>)

- b) 酢酸ビニル (0.8g/m<sup>2</sup>)  
 c) セラチン (0.4g/m<sup>2</sup>)

を含む中間層

- (VII) a) 本発明によるマゼンタ色素供与化合物42 (0.3ミリモル/m<sup>2</sup>)と化合物S-10 (0.4ミリモル/m<sup>2</sup>)セラチン分散物  
 b) セラチン(上記a)のセラチンを含めて1.1g/m<sup>2</sup>)

を含むマゼンタ色素供与層

- (VIII) a) 緑感性ヨウ臭化銀乳剤 (0.5g Ag/m<sup>2</sup>)  
 b) セラチン(上記a)のセラチンを含め1.1g/m<sup>2</sup>)

を含む緑感層

- (IX) (VII)と同じ中間層

- (X) a) 本発明によるイエロー色素供与化合物39 (0.5ミリモル/m<sup>2</sup>)と化合物S-10 (0.6ミリモル/m<sup>2</sup>)セラチン分散物

ゼンスルフオネート (0.06g/m<sup>2</sup>)

- c) エチレングリコール (0.5g/m<sup>2</sup>)

を含む酸中和層

- (II) 酢酸セルロース(サク化度54%)を厚さ2ミクロンに塗布したタイミング層

- (III) 塩化ビニリデンとアクリル酸の共重合ラテックスを厚さ4ミクロンに塗布したタイミング層

また下記組成の処理液を調製した。

水酸化カリウム	48g
4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1- <i>p</i> -トリル-3-ピラゾリジノン	10g
5-メチルベンゾトリアゾール	2.5g
亜硫酸ナトリウム	1.5g
臭化カリウム	1g
ベンジルアルコール	1.5ml
カルボキシメチルセルロース	6.1g
カーボンブラック	150g
水	全量を1ℓにする量

- b) セラチン(上記a)のセラチンも含めて1.1g/m<sup>2</sup>)

を含むイエロー色素供与層

- (XI) a) 青感性ヨウ臭化銀乳剤 (0.5g/m<sup>2</sup>)  
 b) セラチン(上記a)のセラチンも含めて1.1g/m<sup>2</sup>)

を含む青感層

- (XII) a) ポリエチレンアクリレートとラテックス (0.9g/m<sup>2</sup>)  
 b) チスピン (0.5g/m<sup>2</sup>)  
 c) 硬膜剤トリアクリロイルパーヒドロトリアジン (0.026g/m<sup>2</sup>)  
 d) セラチン (1.3g/m<sup>2</sup>)

を含む保護層

次に透明なポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記の層を順次塗布し、カバーシートを調製した。

- (I) a) ポリアクリル酸 (17g/m<sup>2</sup>)  
 b) N-ヒドロキシサクシンイミドベン

感光要素をウェッジを通して露光後、カバーシートと重ね合わせ、一對の並置ローラーを用いて、処理液をその間に80μの厚さで均一に展開した。

処理1時間後にセンチメートルを行なつた結果を表-4に示す白地部のにじりの小さな、かつ転写色素濃度の高い良好な色像が得られることがわかる。

表-4

	B	G	R
最大濃度	1.95	1.88	1.98
最小濃度	0.33	0.25	0.40

## 実施例5

以下のようにして、積層一体型カラー拡散転写感光シートおよびカバーシートを作成した。

## 感光シートの作成

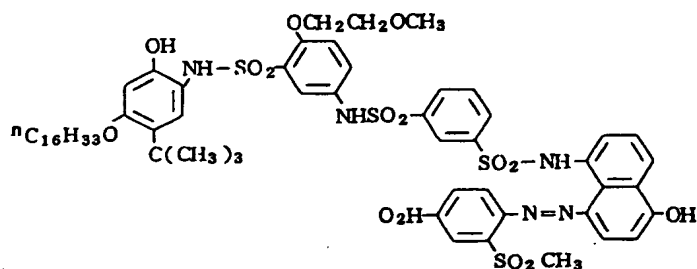
ポリエチレンテレフタレート透明支持体上に、次の順に各層を塗布して感光シート501~509を作成した。

(1) コポリ〔スチレン-N-ビニルベンジル-N-メチル-ピペリジニウムクロライド〕3.0g/m<sup>2</sup>、ゼラチン3.0g/m<sup>2</sup>を含有する受像層。

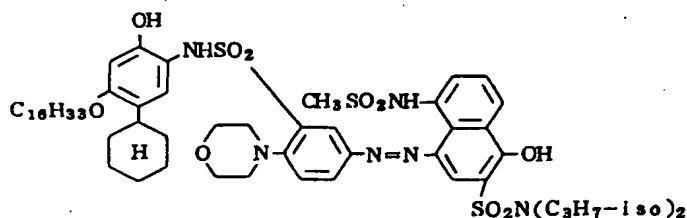
(2) 二酸化チタン2.0g/m<sup>2</sup>、ゼラチン2.0g/m<sup>2</sup>を含有する白色反射層。

(3) カーボンブラック2.0g/m<sup>2</sup>とゼラチン1.5g/m<sup>2</sup>を含有する遮光層。

(4) 下記のシアン色素放出レドックス化合物0.44g/m<sup>2</sup>、トリシクロヘキシルホスフエート0.09g/m<sup>2</sup>、2,5-ジ-tert-ペンタデシルハイドロキノン0.008g/m<sup>2</sup>、およびゼラチン0.8g/m<sup>2</sup>を含有する層。



る層。

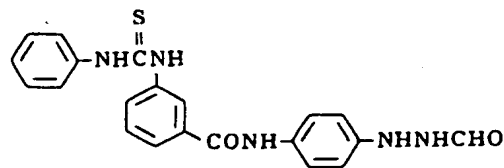


(8) 緑感性内潜型直接ポジ臭化銀乳剤(銀の量で0.82g/m<sup>2</sup>)、ゼラチン(0.9g/m<sup>2</sup>)、層(5)と同じ造核剤(0.03mg/m<sup>2</sup>)および2-スルホ-5-n-ペンタデシルハイドロキノン・ナトリウム塩(0.08g/m<sup>2</sup>)を含有する緑感性乳剤層。

(9) (6)と同一の層。

(10) 下記構造のイエロー色素放出レドックス化合物(0.53g/m<sup>2</sup>)、トリシクロヘキシルホスフエート(0.13g/m<sup>2</sup>)、2,5-ジ-tert-ペンタデシルハイドロキノン(0.014g/m<sup>2</sup>)およびゼラチン(0.7g/m<sup>2</sup>)を

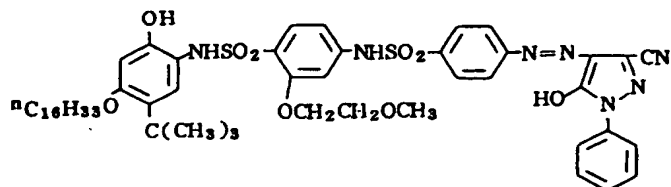
(5) 赤感性内潜型直接ポジ臭化銀乳剤(銀の量で1.03g/m<sup>2</sup>)、ゼラチン1.2g/m<sup>2</sup>、下記の造核剤0.04mg/m<sup>2</sup>および2-スルホ-5-n-ペンタデシルハイドロキノン・ナトリウム塩0.13g/m<sup>2</sup>を含有する赤感性乳剤層。



(6) 2,5-ジ-tert-ペンタデシルハイドロキノン0.43g/m<sup>2</sup>、トリヘキシルホスフエート0.1g/m<sup>2</sup>およびゼラチン0.4g/m<sup>2</sup>を含有する層。

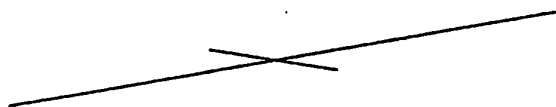
(7) 下記のマゼンタ色素放出レドックス化合物を0.3g/m<sup>2</sup>、トリシクロヘキシルホスフエート(0.08g/m<sup>2</sup>)、2,5-ジ-tert-ペンタデシルハイドロキノン(0.009g/m<sup>2</sup>)及びゼラチン(0.5g/m<sup>2</sup>)を含有す

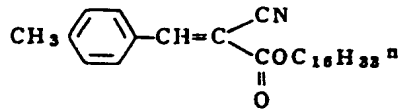
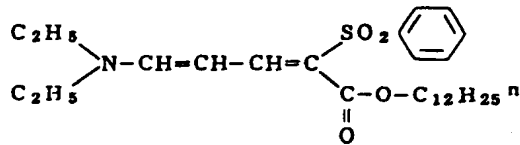
含有する層。



(11) 青感性内潜型直接ポジ臭化銀乳剤(銀の量で1.09g/m<sup>2</sup>)、ゼラチン(1.1g/m<sup>2</sup>)、層(5)と同じ造核剤(0.04mg/m<sup>2</sup>)、2-スルホ-5-n-ペンタデシルハイドロキノン・ナトリウム塩(0.07g/m<sup>2</sup>)、および表-5に示す化合物を表-5の量だけ含有する青感性乳剤層。

(12) 下記構造の紫外線吸収剤をそれぞれ4x/0.008/m<sup>2</sup>、及びゼラチン0.30g/m<sup>2</sup>を含む紫外線吸収層。





03 ポリメチルメタクリレートラテックス(平均粒子サイズ4μ、0.10g/m<sup>2</sup>)、ゼラチン(0.8g/m<sup>2</sup>)及び硬膜剤としてトリアクロイルトリアジン(0.02g/m<sup>2</sup>)を含む保護層。

#### カバーシートAの構成

透明なポリエチレンテレフタレート支持体上に順次、以下の層(1')～(4')を塗布してカバーシートを作製した。

(1') 平均分子量50,000のアクリル酸-ブチルアクリレート(重量比8:2)共重合体を

1.0g/m<sup>2</sup> および1.4-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-ブタン0.2g/m<sup>2</sup>を塗布した中和層。

(2') 酢化度51.0%のセルロースアセテートおよびメチルビニルエーテル-マレイン酸モノメチルエステル交互共重合体を重量比95/5で7.5g/m<sup>2</sup>塗布した第2タイミング層。

(3') メチルビニルエーテル-無水マレイン酸交互共重合体1.05g/m<sup>2</sup>、および5-(2-シアノ-1-メチルチオ)-1-フェニルテトラゾールを0.98mmol/m<sup>2</sup>を含む補助中和層。

(4') スチレン-n-ブチルアクリレート-アクリル酸-N-メチロールアクリルアミドの49.7対42.3対3対3の共重合体ラテックスとメチルメタアクリレート-アクリル酸-N-メチロールアクリルアミドの93対4対3(重量比)共重合体ラテックスを前者のラテックスと後者のラテックスの固形分比が6対4になるように混合し、塗布した厚さ2μの第1タイミング層。

#### 処理液Aの組成

1-ポ-トリル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン	14g
メチルヒドロキノン	0.3g
5-メチルベンゾトリアゾール	3.5g
亜硫酸ナトリウム(無水)	0.2g
カルボキシメチルセルロースNa塩	58g
水酸化カリウム(28%水溶液)	200cc
ベンジルアルコール	1.5cc
カーボンブラック	150g
水	685cc

このようにして作製した感光シート501～509を連続くさびウエッジで露光した後、処理液とカバーシートと組合わせ1対の加圧ローラーを通して展開処理した。1時間後にカラー濃度計で濃度を測定し、表-5に示すDmax、Dminを得た。

また、展開直後から5秒毎にDmaxの変化を測定し、60分後の濃度(Dmax)の1/2に達する時

間を読み取った。転写速度を表わすもので速いほど良い。

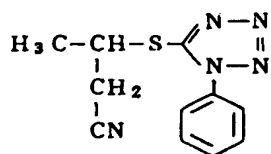
表-5から明らかなように、本発明の感光シートを用いた写真要素では、Dmaxを下げることなくDminを大巾に下げしており、しかも転写速度は遅らさないという非常に優れたものである。

なお、転写速度の差は銀現像速度の差に対応していることが別の解析実験で明らかになった。即ち転写速度の遅いものは、銀現像速度が遅れていることに起因する。

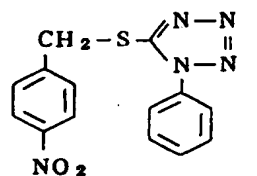
表 5

	化 合 物	量	B Dmax	B Dmin	転写速度 T50% (sec)	
501	なし	0	1.87	0.33	108	比較用
502	比較化合物 A	$5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$	1.72	0.27	140	"
503	" B	$1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$	1.86	0.33	110	"
504	例示化合物 - 1	"	1.88	0.25	107	本発明
505	" - 2	"	1.88	0.26	108	"
506	" - 4	"	1.86	0.27	108	"
507	" - 14	"	1.75	0.25	115	"
508	" - 60	"	1.87	0.27	108	"
509	" - 75	"	1.86	0.29	108	"

比較化合物 A



比較化合物 B



## 実施例 6

## ＜ハロゲン化銀乳剤の調製＞

通常のアノニア法によりゼラチン溶液中に硝酸銀とハロゲン化アルカリ水溶液とを添加し、平均粒径  $1.0 \mu$  の灰臭化銀粒子 ( $\text{AgI} : 2 \text{ mol} \%$ ) を調製し、通常の凝集法により脱塩し、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを用いた金・硫黄増感を行ない安定剤として、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加えて、感光性灰臭化銀乳剤を得た。

上記の方法により調整された乳剤に表-6に示した例示化合物を添加して塗布を行ない乾燥して試料601~605を得た。これらの試料をセンチメートルを用いて光学ウェッジで段階的な露光を与えた。下記の現像液Aと、定着液Aを用い、自動現像機RU (富士写真フィルム製) で現像温度  $35^\circ\text{C}$ 、 $37^\circ\text{C}$  でそれぞれ90秒現像処理した後、写真性能の測定を行ない表-6に示す結果を得た。現像液A

エチレンジアミン四酢酸 1.2g

亜硫酸ナトリウム (無水)	50.0g
水酸化カリウム	20.0g
ハイドロキノン	25.0g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.5g
硼酸	10.0g
トリエチレングリコール	25.0g
グルタルアルデヒド	5.0g
臭化カリウム	6.0g
水酢酸	3.0g
重亜硫酸ナトリウム (無水)	4.5g
5-ニトロインダゾール	0.15g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.03g
水を加えて	1.08
25°CにおいてpH値は約10.30に調整した。	

## 定着液 A

チオ硫酸アンモニウム	200.0g
亜硫酸ナトリウム (無水)	20.0g
硼酸	8.0g
エチレンジアミン四酢酸	0.1g

硫酸アルミニウム 15.0g  
 硫酸 2.0g  
 氷酢酸 22.0g  
 水を加えて 1.0g  
 25°CにおいてpH値は約4.10に調整した。

表 - 6

試 料	添 加 化 合 物	添 加 量 モル/モル Ag	カ プ リ		相 対 感 度	
			35°C	37°C	35°C	37°C
601 (コントロール)	—	—	0.16	0.19	100	147
602	* PMT (比較化合物)	$3.70 \times 10^{-4}$	0.13	0.14	77	110
603	1	$3.70 \times 10^{-4}$	0.14	0.15	93	137
604	2	$3.70 \times 10^{-4}$	0.14	0.15	95	138
605	4	$3.70 \times 10^{-4}$	0.15	0.18	98	143

\* PMT : / - フェニル - S - メルカプトテトラゾール



なお表-6における感度は「カブリ値+1.0」の濃度を得るに要する露光量の逆数であり試料601の現像温度35°Cのそれを100とした相対値で表わした。

なお表-6におけるカブリ値はベース濃度を含んだ値である。

表から明らかなように本発明の化合物を用いた試料603~605は比較化合物を用いた試料602と比較して感度を下げることなく有効にカブリを抑制していることを示している。

それ故に本発明の化合物は感度を下げることなく、カブリを抑制して安定で高品質な写真性能を常に提供するのが特徴であることを示している。

#### 実施例7

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重ね塗布して多層カラー感光材料701を作製した。

#### (感光層組成)

各成分に対応する数字は、 $g/m^2$  単位で表わした塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀

換算の塗布量を示す。ただし、増感色素とカブラーについては、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

#### (試料701)

#### 第1層; ハレーション防止層

黒色コロイド銀	銀 0.18
ゼラチン	1.40

#### 第2層; 中間層

2, 5-ジ-1-ペンタデシル ハイドロキノン	0.18
C-1	0.07
C-3	0.02
U-1	0.08
U-2	0.08
HBS-1	0.10
HBS-2	0.02
ゼラチン	1.04

#### 第3層; 第1赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀6モル%, 平均粒径0.8 $\mu$ )	銀 0.50
------------------------------------	--------

#### 第5層; 第3赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀10モル%, 平均粒径1.5 $\mu$ )	銀 1.50
増感色素I	$5.4 \times 10^{-5}$
増感色素II	$1.4 \times 10^{-5}$
増感色素III	$2.4 \times 10^{-4}$
増感色素IV	$3.1 \times 10^{-5}$
C-3	0.003
C-4	0.40
C-9	0.003
HBS-1	0.40
ゼラチン	1.63

#### 第6層; 中間層

ゼラチン	1.06
------	------

#### 第7層; 第1緑感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀6モル%, 平均粒径0.8 $\mu$ )	銀 0.35
増感色素V	$3.0 \times 10^{-5}$
増感色素VI	$1.0 \times 10^{-4}$
増感色素VII	$3.8 \times 10^{-4}$

増感色素I	$6.9 \times 10^{-5}$
増感色素II	$1.8 \times 10^{-5}$
増感色素III	$3.1 \times 10^{-4}$
増感色素IV	$4.0 \times 10^{-5}$
C-2	0.146
HBS-1	0.005
C-9	0.0050
ゼラチン	1.20

#### 第4層; 第2赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀5モル%, 平均粒径0.85 $\mu$ )	銀 1.15
増感色素I	$5.1 \times 10^{-5}$
増感色素II	$1.4 \times 10^{-5}$
増感色素III	$2.3 \times 10^{-4}$
増感色素IV	$3.0 \times 10^{-5}$
C-2	0.060
C-3	0.008
C-9	0.004
HBS-1	0.005
ゼラチン	1.50

C-5	0.180	平均粒径1.5μ)	銀	1.80
C-1	0.010	増感色素V		3.5×10 <sup>-5</sup>
C-6	0.042	増感色素VI		8.0×10 <sup>-5</sup>
C-7	0.025	増感色素VII		3.0×10 <sup>-4</sup>
HSB-1	0.20	C-10		0.012
ゼラチン	0.70	C-1		0.001
第8層：第2緑感乳剤層				
沃臭化銀乳剤（沃化銀5モル%、				
平均粒径0.85μ)				
増感色素V	2.1×10 <sup>-5</sup>	銀	0.75	
増感色素VI	7.0×10 <sup>-5</sup>	第10層：イエローフィルター層		
増感色素VII	2.6×10 <sup>-4</sup>	C-11		0.02
C-5	0.035	2.5-ジ-1-ペンタデシル		
C-7	0.004	ハイドロキノ		0.03
C-1	0.002	ゼラチン		0.95
C-6	0.015	第11層：第1青感乳剤層		
HSB-1	0.15	沃臭化銀乳剤（沃化銀6モル%、		
ゼラチン	0.80	平均粒径0.6μ)		
第9層：第3緑感乳剤層				
沃臭化銀（沃化銀10モル%、				
ゼラチン				
第12層：第2青感乳剤層				
沃臭化銀乳剤（沃化銀10モル%、				
平均粒径1.0μ)				
増感色素VIII	2.1×10 <sup>-4</sup>	銀	0.24	
C-8	0.098	増感色素VIII		3.5×10 <sup>-4</sup>
HSB-1	0.03	C-8		0.27
ゼラチン	0.46	C-9		0.005
第13層：第3青感乳剤層				
沃臭化銀乳剤（沃化銀10モル%、				
平均粒径1.8μ)				
増感色素VIII	2.2×10 <sup>-4</sup>	銀	0.28	
C-8	0.036	D-ヒドロキシ安息香酸ブチル		
HSB-1	0.07	HSB-1		0.90
ゼラチン	0.69	ゼラチン		0.80
第14層：第1保護層				
沃臭化銀（沃化銀1モル%、				
平均粒径0.07μ)				
U-1	0.11	第15層：第2保護層		
U-2	0.17	ポリメチルメタアクリレート粒子		
第15層：第2保護層				
沃臭化銀乳剤（沃化銀10モル%、				
平均粒径1.8μ)				
増感色素VIII	2.2×10 <sup>-4</sup>	(直径約1.5μm)		
C-8	0.036	S-1		0.05
HSB-1	0.07	S-1		0.25
ゼラチン	0.69	ゼラチン		0.72
第16層：第3保護層				
沃臭化銀乳剤（沃化銀10モル%、				
平均粒径1.8μ)				
増感色素VIII	2.2×10 <sup>-4</sup>	各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-		
C-8	0.036	/や界面活性剤を添加した。		
HSB-1	0.07	(試料702~704の作製)		
ゼラチン	0.69	試料701の第5層に比較用化合物PMTと本		
第17層：第4保護層				
沃臭化銀乳剤（沃化銀10モル%、				
平均粒径1.8μ)				
増感色素VIII	2.2×10 <sup>-4</sup>	発明の化合物及びS-46を表7に示した増感		
C-8	0.036	した以外は試料701と同様にして試料702~		
HSB-1	0.07	704を作製した。		
ゼラチン	0.69	これら試料にA光源を用いてフィルターで色温		
第18層：第5保護層				
沃臭化銀乳剤（沃化銀10モル%、				
平均粒径1.8μ)				
増感色素VIII	2.2×10 <sup>-4</sup>	度を4800°Kに調整し、最大の露光量が10		
C-8	0.036	CMSになるように像機露光を与えた後、下配の		
HSB-1	0.07	漂白-A液を用いてカラー現像処理を38°Cに		
ゼラチン	0.69			

て行なつた。

これらの結果を表7に示す。

カラー現像	2分45秒
漂白	6分30秒
水洗	2分10秒
定着	4分20秒
水洗	3分15秒
安定	1分05秒

各工程に用いた処理液組成は下記の通りであつた。

カラー現像液

ジエチレントリアミン五酢酸	1.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1,	
1-ジホスホン酸	2.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g
炭酸カリウム	30.0g
臭化カリウム	1.4g
沃化カリウム	1.3mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4g
4-(N-エチル-N-β-ヒ	

水を加えて 1.0g  
pH 6.6

安定液

ホルマリン(40%)	2.0ml
ポリオキシエチレン-ド-モノ	
ノニルフエニルエーテル(平	
均重合度10)	0.3g
水を加えて	1.0g

ドロキシエチルアミノ-2

-メチルアニリン硫酸塩 4.5g  
水を加えて 1.0g  
pH 10.0

漂白液

エチレンジアミン四酢酸第二  
鉄アンモニウム塩 100.0g  
エチレンジアミン四酢酸二ナ  
トリウム 10.0g  
臭化アンモニウム 150.0g  
硝酸アンモニウム 10.0g  
水を加えて 1.0g  
pH 6.0

定着液

エチレンジアミン四酢酸二ナ  
トリウム塩 1.0g  
亜硫酸ナトリウム 4.0g  
チオ硫酸アンモニウム水溶液  
(70%) 175.0ml  
重亜硫酸ナトリウム 4.6g

表 - 7

サンプル	化 合 物	添 加 量	S-46 添 加 量	* $\Delta S_{0.2}$	** $\Delta D_{min}$
701	なし	0	0	$\pm 0$	$\pm 0$
702	PMT ***	$1.6 \times 10^{-4}$ (モル/モルAg)	0	-0.33	-0.05
703	例示化合物-1	$8.0 \times 10^{-4}$ (     )	$8.0 \times 10^{-4}$ (モル/モルAg)	-0.03	-0.04
704	-2	$8.0 \times 10^{-4}$ (     )	$8.0 \times 10^{-4}$ (     )	-0.03	-0.05

\*  $\Delta S_{0.2}$  シアン濃度のカブリ+濃度0.2の濃度を与える露光量Eの対数値の試料701に対する変化量。

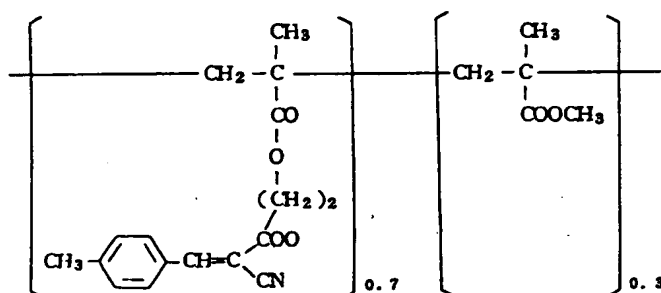
\*\*  $\Delta D_{min}$  シアン最低濃度の試料701に対する変化量。

\*\*\* PMT = ノーフエニル-5-メルカプトテトラゾール

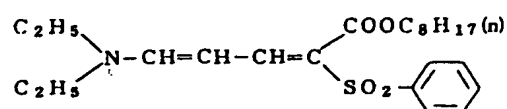
表-7より明らかなように本発明によるカブリ防止剤放出化合物と適当な還元剤を用いた試料703~704は感度をほとんど下げることなく、カブリを抑制していることを示している。

実施例で用いた化合物の構造

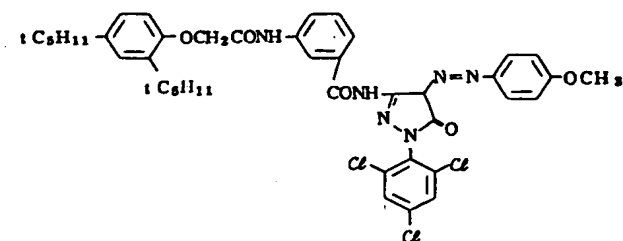
U-1



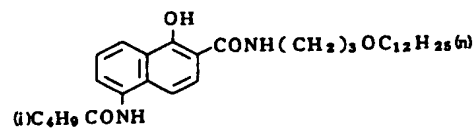
U-2



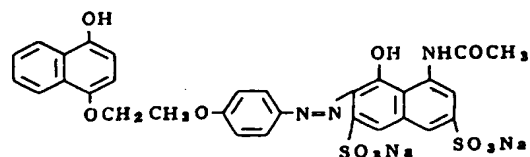
C-1



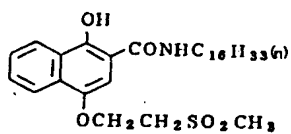
C-2



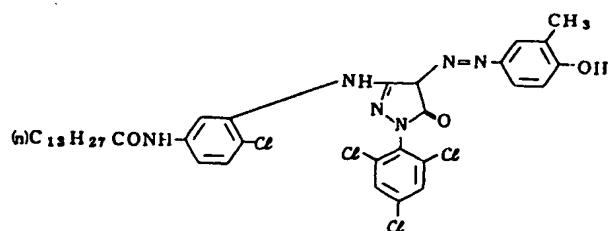
C-3



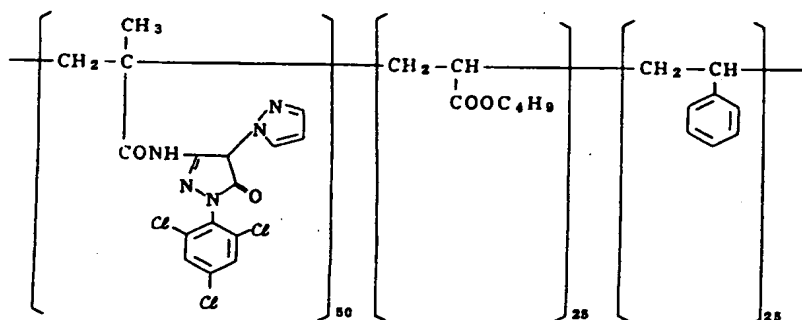
C-4



C-6

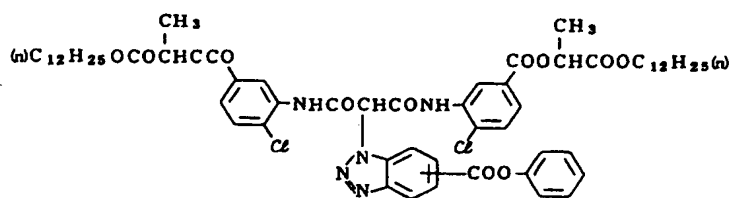


C-5

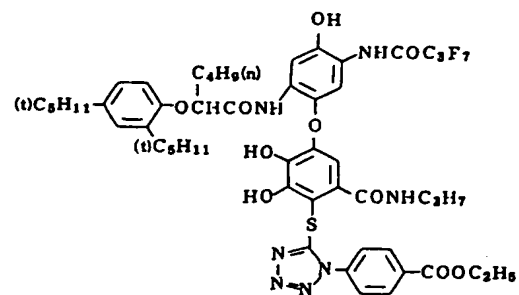


平均分子量 30,000

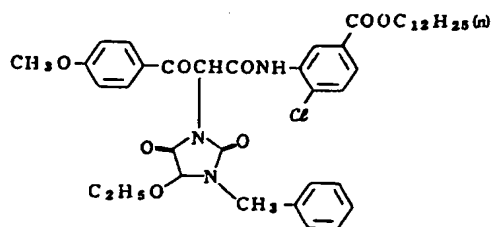
C-7



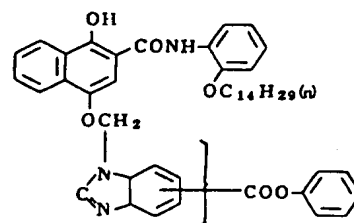
C-9



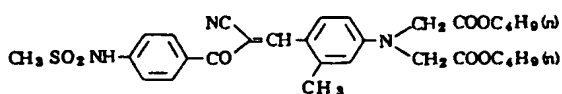
C-8



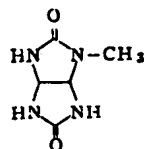
C-10



C - / /



S - /

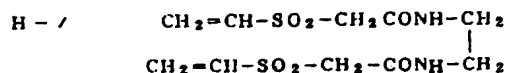


S - 2

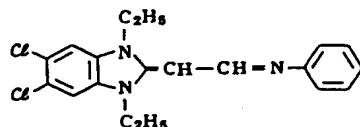


HBS - / トリクレシルフオスフェート

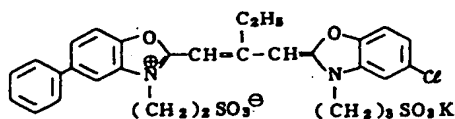
HBS - 2 ジブチルフタレート



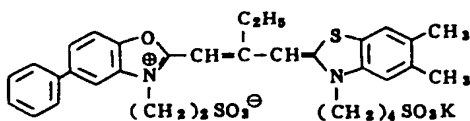
N



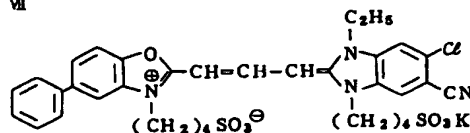
V



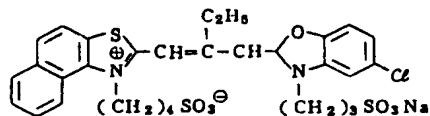
VI



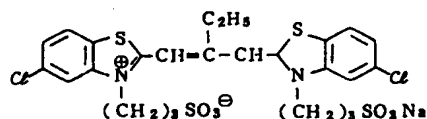
VII



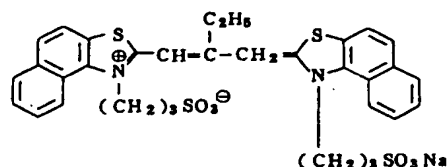
増感色素 I



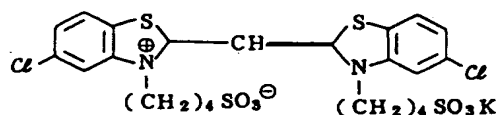
II



III



VII



実施例 8

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー印画紙（試料 801）を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

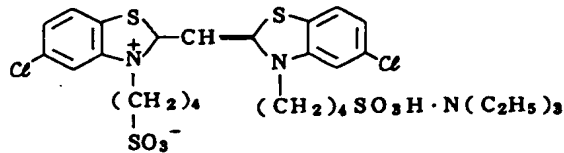
第一層塗布液調製

イエローカプラー（ExY）／ 9.19 および色像安定剤（Cpd-1） 4.49 に酢酸エチル 27.20 および溶媒（Solv-1） 7.70 を加え溶解し、この溶液を 1.0% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 8.00 を含む 1.0% セラチン水溶液 / 8.50 に乳化分散させた。一方塩臭化銀乳剤（臭化銀 80.0 モル%、Ag 70.9 / Kg 含有）に下記に示す青感性増感色素を銀 / モル当たり 5.0 × 10<sup>-4</sup> モル加えたものを調製した。前記の乳

化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、ノオキシ-3、3-ジクロロ-5-トリアジンナトリウム塩を用いた。

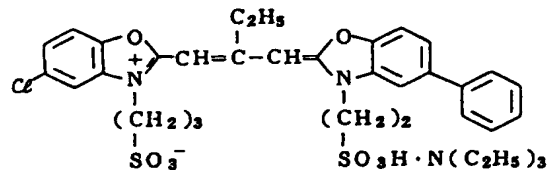
各層の分光増感色素として下配のものを用いた。

#### 青感性乳剤層



(ハロゲン化銀 / モル当たり  $5.0 \times 10^{-4}$  モル)

#### 緑感性乳剤層



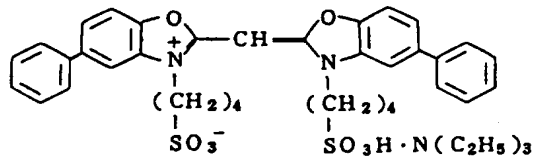
また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、ノ-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀 / モル当たり  $4.0 \times 10^{-6}$  モル、 $3.0 \times 10^{-6}$  モル、 $1.0 \times 10^{-5}$  モル添加した。

また青感性乳剤層、緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀 / モル当たり  $1.2 \times 10^{-2}$  モル、 $1.1 \times 10^{-2}$  モル添加した。

イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。

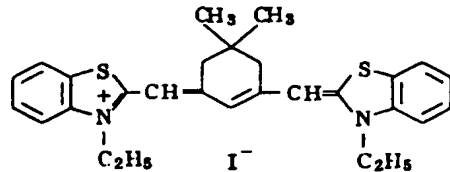
(ハロゲン化銀 / モル当たり  $4.0 \times 10^{-4}$  モル)

および



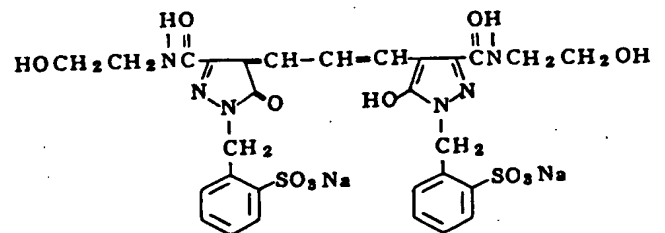
(ハロゲン化銀 / モル当たり  $7.0 \times 10^{-5}$  モル)

#### 赤感性乳剤層

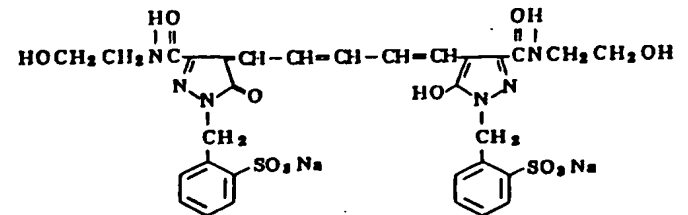


(ハロゲン化銀 / モル当たり  $0.9 \times 10^{-4}$  モル)

赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀 / モル当たり  $2.6 \times 10^{-3}$  モル添加した。



および



(層構成)

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 ( $g/m^2$ ) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

## 支持体

ポリエチレンラミネート紙

〔第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO<sub>2</sub>)  
と青味染料(群青)を含む〕

## 第一層(青感層)

ハロゲン化銀乳剤(Br:80%)	0.26
ゼラチン	1.83
イエローカプラー(ExY)	0.83
色像安定剤(Cpd-1)	0.19
溶媒(Solv-1)	0.33

## 第二層(混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤(Cpd-2)	0.08

## 第三層(緑感層)

ハロゲン化銀乳剤(Br:80%)	0.16
ゼラチン	1.79
マゼンタカプラー(ExM)	0.32
色像安定剤(Cpd-3)	0.20
色像安定剤(Cpd-4)	0.14
色像安定剤(Cpd-8)	0.06

色像安定剤(Cpd-9)	0.06
溶媒(Solv-2)	0.63

## 第四層(紫外線吸収層)

ゼラチン	1.58
紫外線吸収剤(UV-1)	0.62
混色防止剤(Cpd-5)	0.03
溶媒(Solv-3)	0.24

## 第五層(赤感層)

ハロゲン化銀乳剤(Br:70%)	0.23
ゼラチン	1.34
シアンカプラー(ExC)	0.34
色像安定剤(Cpd-6)	0.17
ポリマー(Cpd-7)	0.40
溶媒(Solv-4)	0.23

## 第六層(紫外線吸収層)

ゼラチン	0.53
紫外線吸収剤(UV-1)	0.21
溶媒(Solv-3)	0.08

## 第七層(保護層)

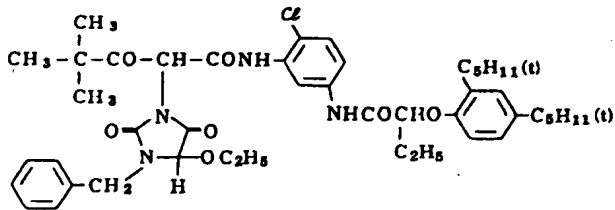
ゼラチン	1.33
------	------

ポリビニルアルコールのアクリル

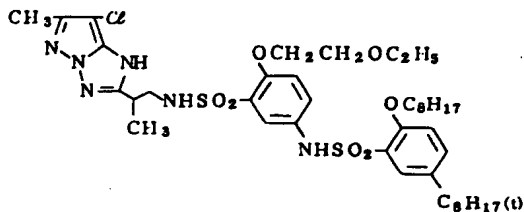
変性共重合体(変性度17%)

流動パラフィン

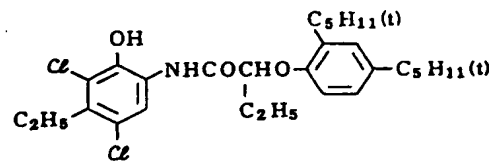
(ExY) イエローカプラー



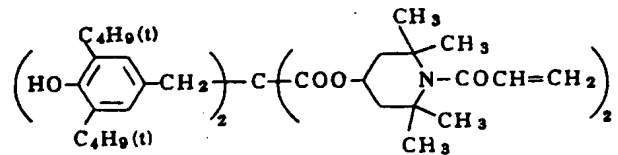
(ExM) マゼンタカプラー



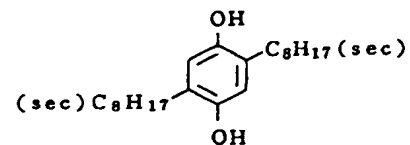
(ExC) シアンカプラー



(Cpd-1) 色像安定剤

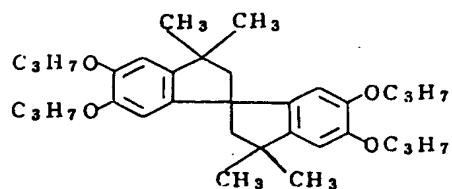


(Cpd-2) 混色防止剤

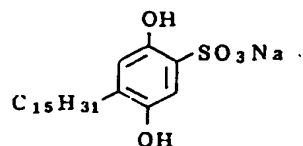




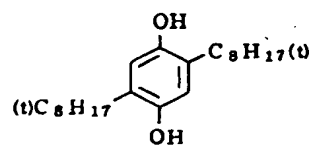
(Cpd-3) 色像安定剤



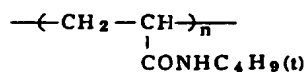
(Cpd-4) 色像安定剤



(Cpd-5) 色像安定剤

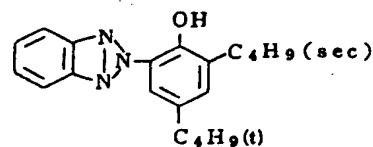
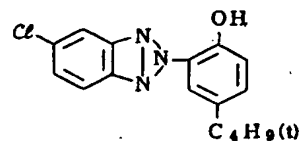
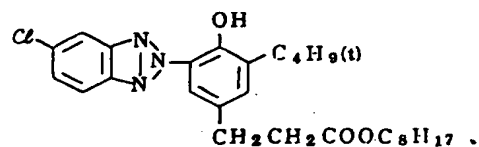


(Cpd-7) ポリマー



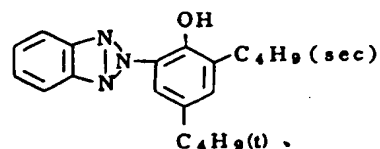
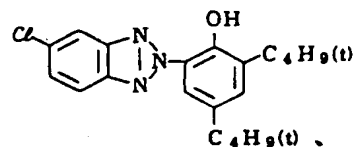
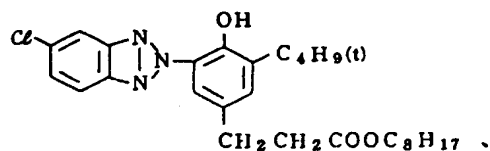
平均分子量 80,000

(UV-1) 紫外線吸収剤



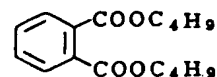
の 2 : 7 : 8 混合物 (重量比)

(Cpd-6) 色像安定剤

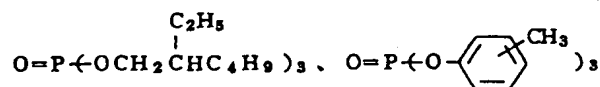


の 5 : 8 : 9 混合物 (重量比)

(Solv-1) 溶媒



(Solv-2) 溶媒

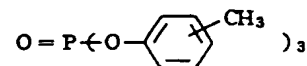


の 2 : 1 混合物 (容量比)

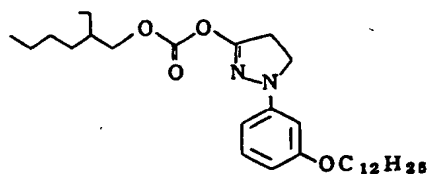
(Solv-3) 溶媒



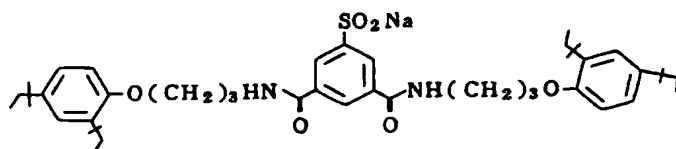
(Solv-4) 溶媒



(Cpd-8)



(Cpd-9)



## (試料802~805の作製)

試料801の第三層の色像安定剤(Cpd-3)に代えて表-8に示した比較化合物および本発明の化合物(いずれも金属錯体退色防止剤)をCpd-3に対して1/5モル量用いた以外は試料801と同様にして試料802~805を作製した。

リンス ③	30~34 °C	20秒
乾燥	70~80 °C	50秒
(リンス③→①への3タンク向流方式とした。)		

各処理液の組成は以下の通りである。

## カラー現像液

水	800 ml
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0 g
1-ヒドロキシエチリデン1,1-ジホスホン酸(60%)	2.0 g
ニトリロ三酢酸	2.0 g
ベンジルアルコール	16 ml
ジエチレングリコール	10 ml
亜硫酸ナトリウム	2.0 g
臭化カリウム	0.5 g
炭酸カリウム	30 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.5 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0 g

以上のように作製した各試料を白色光にて像模露光した後、下記処理を行ない、耐光性の試料を行つた。

耐光性の尺度としては、耐光性試験前の発色濃度2.0のところを、耐光性試験後に到達した濃度の百分率で示した。また、白地部分の発色濃度(白地ステイン)を示した。

耐光性試験条件は400 nm以下をカットする富士フィルム紫外線吸収フィルターをつけて、キセノンテスターを用い照度8.5万ルクスで200時間照射条件で実施した。

測定はマクベス濃度計RD-514型(ステータスAAフィルター)を用いた。結果を表-8に示す。

処理工程	温度	時間
カラー現像	38 °C	1分40秒
漂白定着	30~34 °C	1分00秒
リンス ①	30~34 °C	20秒
リンス ②	30~34 °C	20秒

## 蛍光増白剤(WHITEX4B.

住友化学製)	1.5 g
水を加えて	1000 ml
pH(25 °C)	10.25

## 漂白定着液

水	400 ml
チオ硫酸アンモニウム(70%)	200 ml
亜硫酸ナトリウム	20 g
エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)アンモニウム	60 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	10 g
水を加えて	1000 ml
pH(25 °C)	7.00

## リンス液

ベンゾトリアゾール	1.0 g
エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンホスホン酸	0.3 g

水を加えて

pH (25 °C)

1000 ml

7.50

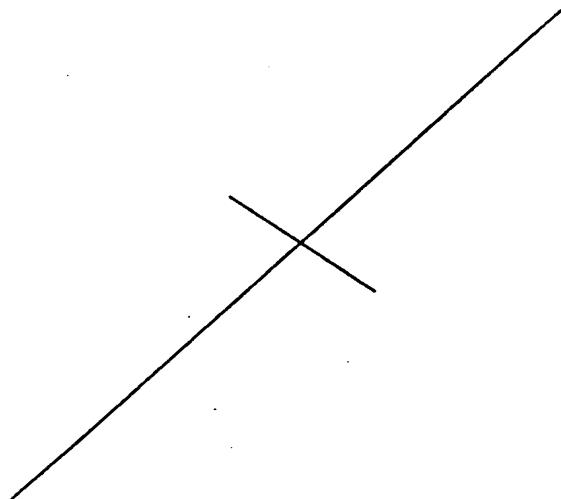
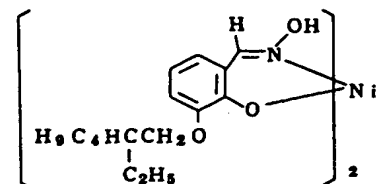


表 ー 8

試料	化 合 物	マゼンタ濃度	白地ステイン
801	Cpd-3	85%	0.16
802	比較化合物-C	95%	0.27
803	比較化合物-D	94%	0.30
804	例示化合物-84 (本発明)	93%	0.16
805	例示化合物-53 (本発明)	94%	0.20

比較化合物-C



比較化合物-D

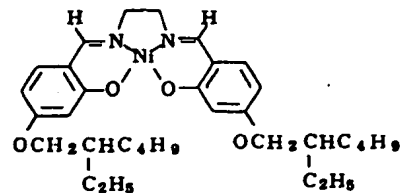


表-8より比較例801に対し802~805の色像がより安定化されていることがわかる。

しかし802、803では金属錯体色像安定化剤自身の色が残るためか、白地部分でステインがあり問題である。

一方、804、805では、白地部分では不変の色像安定化剤が系外に溶出するため白地部分のステインが非常に低くなることが分る。

また、上記試料801~805に対して次の処理を行い同様の耐光試験を行なつたが、表-8とほぼ同様の結果を得た。

処理工程	温度	時間
カラー現像	38°C	1分40秒
漂白定着	30~34°C	1分00秒
リンス ①	30~34°C	20秒
リンス ②	30~34°C	20秒
リンス ③	30~34°C	20秒
乾燥	70~80°C	50秒

(リンス③→①への3タンク向流方式とした。)

#### 漂白定着液

水	400ml
チオ硫酸アンモニウム(70%)	200ml
亜硫酸ナトリウム	20g
エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)	
アンモニウム	60g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	
ウム	10g
水を加えて	1000ml
pH(25°C)	7.00

#### リンス液

イオン交換水(カルシウム、マグネシウムは各43ppm以下)

各処理液の組成は以下の通りである。

#### カラー現像液

水	800ml
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(60%)	2.0g
ニトリロ三酢酸	2.0g
トリエチレンジアミン(1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン)	5.0g
臭化カリウム	0.5g
炭酸カリウム	30g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.5g
ジエチルヒドロキシルアミン	4.0g
蛍光増白剤(UVITEX-CKチバガイギ製)	1.5g
水を加えて	1000ml
pH(25°C)	10.25

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

## 第1頁の続き

⑤Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
// C 07 D		7306-4C
209/38		6971-4C
213/30		6971-4C
213/82		8413-4C
215/60		6529-4C
231/46		6529-4C
231/56		7624-4C
233/72		7624-4C
233/84		6529-4C
235/28		6529-4C
239/12		6529-4C
239/55		7624-4C
249/12		7624-4C
249/18		7624-4C
257/04		W-7624-4C
309/10		7430-4C
311/16		7430-4C
487/04	1 3 9	7430-4C
521/00		8214-4C

## 手続補正書

昭和62年6月16日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和62年特願第106887号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀感光材料
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 寛

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

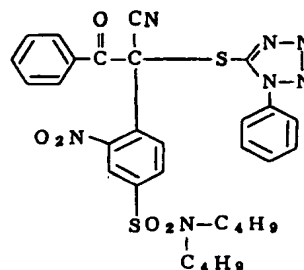
5. 補正の内容

- (1) 本願明細書第48頁の「Time-PUG」の後に「またはPUG」

を挿入する。

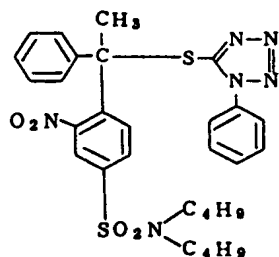
- (2) 同書第58頁の化合物2の構造を以下のよう補正する。

「 2



(3) 同書第59頁の化合物4の構造を以下のよう  
に補正する。

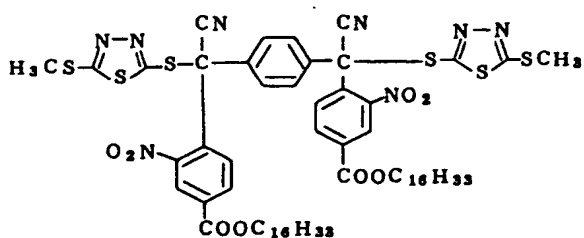
「4



」

(4) 同書第59頁の化合物5の構造を以下のよう  
に補正する。

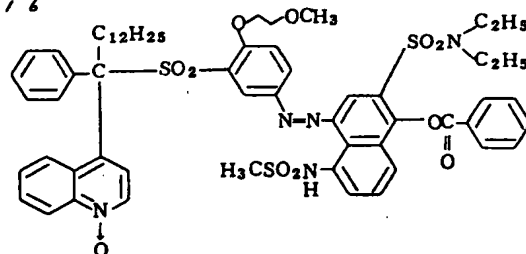
「5



」

(5) 同書第62頁の化合物16の構造を以下の  
よう補正する。

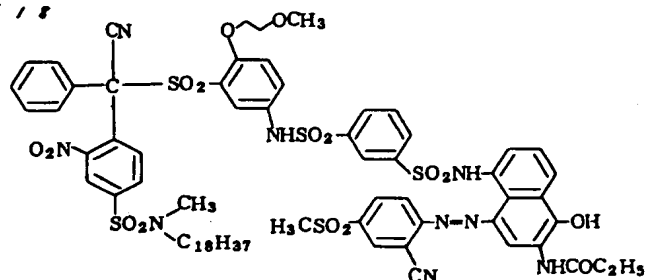
「16



」

(6) 同書第63頁の化合物18の構造を以下の  
よう補正する。

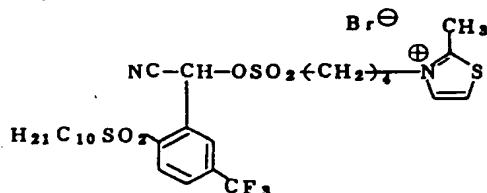
「18



」

(7) 同書第71頁の化合物49の構造を以下の  
よう補正する。

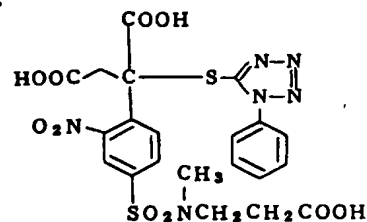
「49



」

(9) 同書第78頁の化合物76の構造を以下の  
よう補正する。

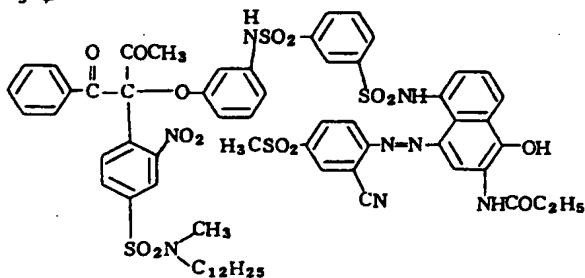
「76



」

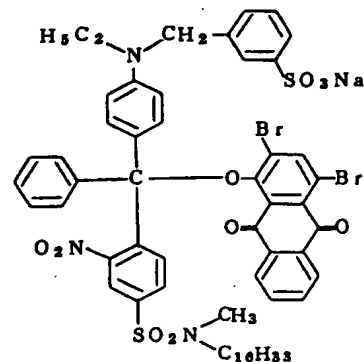
(8) 同書第72頁の化合物54の構造を以下の  
よう補正する。

「54



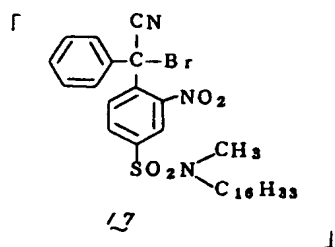
(10) 同書第78頁の化合物77の構造を以下の  
よう補正する。

「77



」

01 同書第 82 頁の化合物 17 の構造を以下の  
ように補正する。



02 同書第 104 頁の 9 行目の

「 窒素—硫黄結合 」を

「 炭素—X 原子結合 」

と補正する。

03 同書第 228 頁の化合物 C-10 の構造を  
以下のように補正する。

